

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО НАУКЕ И ТЕХНОЛОГИЯМ
БЕЛОРУССКИЙ ИННОВАЦИОННЫЙ ФОНД
БЕЛОРУССКИЙ РЕСПУБЛИКАНСКИЙ ФОНД
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
БЕЛОРУССКОЕ ФИЗИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ
С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ**

**INTERACTION OF RADIATION WITH
SOLIDS**

МАТЕРИАЛЫ
6-й Международной конференции
28—30 сентября 2005 г., Минск

Минск
Издательский центр БГУ
2005

УДК 537.5(043.2)

ББК 22.333

В40

Редакционная коллегия:

доктор физико-математических наук, профессор *В. М. Анищик*

(ответственный редактор);

кандидат физико-математических наук *С. И. Жукова*;

кандидат физико-математических наук *И. И. Азарко*;

О. Л. Дорожкина

**Взаимодействие излучений с твердым телом = Interaction of radiation with
В40 solids** : материалы 6-й Междунар. конф., 28—30 сент. 2005., Минск / редкол. :
В. М. Анищик (отв. ред.) [и др.].— Мн. : Изд. центр БГУ, 2005. — 442 с.
ISBN 985-476-334-X.

В сборнике приведены доклады, представленные на 6-й Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом» и охватывающие следующие тематики: процессы взаимодействия излучений с твердым телом, радиационные эффекты в твердом теле, взаимодействие плазмы с поверхностью, модификация свойств материалов, формирование, структура и свойства покрытий, оборудование для радиационных технологий.

УДК 537.5(043.2)

ББК 22.333

ISBN 985-476-334-X

© БГУ, 2005

Оргкомитет конференции

Стражев В.И. - председатель (Беларусь)
Анищик В.М. - зам. пред. (Беларусь)
Комаров Ф.Ф. - зам. пред. (Беларусь)

Organizing Committee

Strazhev V. i. - Chairman (Belarus)
Anishchik V.M.-Deputy Chairman (Belarus)
Komarov F.F. - Deputy Chairman (Belarus)

Программный комитет

Асташинский В.М. (Беларусь)
Бондаренко Г.Г. (Россия)
Будзинский М. (Польша)
Борисенко В.Е. (Беларусь)
Буренков А. (Германия)
Жуковский П. (Польша)
Кадыржанов К.К. (Казахстан)
Кумахов М.Б. (Россия)
Лабунов В.А. (Беларусь)
Лигачев А.Е. (Россия)
Неклюдов И.М. (Украина)
Олехнович Н.М. (Беларусь)
Пилипенко В.А. (Беларусь)
Погребняк А.Д. (Украина)
Пранявичюс Л. (Литва)
Тетельбаум Д.И. (Россия)
Шулов В.А. (Россия)

Program Committee

Astashinskij V.M. (Belarus)
Bondarenko G.G. (Russia)
Borisenko V.E. (Belarus)
Budzynski M. (Poland)
Burenkov A. (Germany)
Zhukovski P. (Poland)
Kadyrzhanov K.K. (Kazakhstan)
Kumakhov M.A. (Russia)
Labunov V.A. (Belarus)
Ligachev A.E. (Russia)
Neklyudov I.M. (Ukraine)
Olekhnovich N.M. (Belarus)
Pilipenko V.A. (Belarus)
Pogrebnyak A.D. (Ukraine)
Pranevicius L. (Lithuania)
Tetelbaum D.I. (Russia)
Shulov V.A. (Russia)

Местный оргкомитет

Анищик В.М. - председатель
Жукова С.И. - ученый секретарь
Азарко И.И.
Гайдук П.И.
Гольцев В.П.
Дорожкина О.Л.
Драко В.М.
Комаров Ф.Ф.
Лабуда А.А.
Понарядов В.В.
Пыжов И.А.
Ташлыков И.С.
Углов В.В.
Ходасевич В.В.

Local Organizing Committee

Anishchik V.M. - Chairman
Zhukova S.I. - Scientific Secretary
Azarko I.I.
Gaiduk P.I.
Goltsev V.P.
Dorozhkina O.L.
Drako V.M.
Komarov F.F.
Labuda A.A.
Ponariadov V.V.
Pyzhov I.A.
Tashlykov I.S.
Uglov V.V.
Khodasevich V.V.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
<u>Секция I «Процессы взаимодействия излучений с твердым телом»</u>	
A. Didyk, F. Komarov, L. Vlasukova, V. Yuvchenko, Yu. Bogatyrev, E. Gracheva Structure changes in InP and GaAs crystals double irradiated with electrons and swift heavy ions.....	12
V.A. Skuratov, Kim Jong Gun, D.L. Zagorski, J. Stano Radiation damage dose effects in high energy ionoluminescence of α - Al_2O_3	15
И.В. Барсуков, А.А. Миненко, С.Д. Умрейко Люминесценция $K_3[UO_2F_5]$ при повышенной плотности мощности оптического возбуждения.....	18
В.К. Гончаров, М.И. Маркевич, А.Н. Малышко, С.А. Петров, М.В. Пузырев, А.М. Чапланов Формирование пор в тонких пленках никеля при наносекундном лазерном воздействии....	20
Ю.В. Грицай, Д.Н. Мармыш, В.В. Могильный Диффузия, инициированная оптическим излучением, и преобразование фазовых решеток в твердых полимерных слоях.....	22
В.В. Грушевский, Н.Н. Дорожкин, А.И. Драпеза, Г.В. Крылова, В.М. Паркун, М.В. Паркун, М.А. Сенюк Радиационно-стимулированное усиление светорассеяния в композитных наноструктурах.	25
А.Л. Данилюк Автоколебания электронно-ядерной поляризации при оптическом возбуждении в наноструктуре Si/CaF ₂ в поперечном магнитном поле.....	28
А.Л. Данилюк Поляризация оптическим излучением ядерных спинов фтора в наноструктуре Si/CaF ₂ и ее детектирование.....	31
В.А. Емельянов, В.Н. Пономарь, В.А. Ухов, Г.Г. Чигирь Определение скорости распыления тонких металлических и диэлектрических пленок.....	34
И.Б. Ермолович, Р.А. Редько Влияние кратковременного СВЧ облучения CdS кристаллов на спектр центров излучательной рекомбинации в них.....	36
А.Г. Князева, И.А. Курзина, И.А. Божко, М.П. Калашников, Ю.П. Шаркеев, Э.В. Козлов Моделирование взаимодействия высокоинтенсивных пучков ионов алюминия с никелевой мишенью.....	39
А.Г. Князева, В.Е. Овчаренко, С.Г. Псахье Электронно-лучевая модификация поверхности композиционного материала на основе карбида титана с никель-хромовой связкой.....	42
А.А. Ковалев, С.П. Жвавый, Г.Л. Зыков Моделирование лазерно-индуцированных фазовых переходов в теллуриде кадмия.....	45
А.М. Колодинский, Н.Г. Валько, В.В. Война Формирование структуры смешанных кристаллов K(Cl, Br) в поле рентгеновского излучения.....	48
В.В. Красильников, С.Е. Савотченко Энергетические потери в солитонной модели дислокационного трения в облученных материалах.....	50
В.А. Лиопо, А.Ю. Иванов, С.В. Васильев, А.А. Дрозд Изменения кристаллической структуры металлов под воздействием лазерного излучения	53
В.А. Макара, Л.П. Стебленко, Ю.Л. Кольченко, С.Н. Науменко, О.А. Патран, А.О. Подолян, Л.Н. Верховая Исследование влияния внешних факторов на магнитомеханический эффект.....	56
С.А. Плескач, С.В. Авдейчик, В.В. Гаврилова Трансформация морфологии поверхности полимерных материалов под действием высокоэнергетических излучений.....	59

А.С. Подольцев Математическое моделирование пороговых и предельно допустимых энергетических экспозиций при лазерном ИК облучении глаз.....	62
В.И. Покаташкин, А.Н. Красовский, С.Д. Умрейко, Л.Ф. Бондарева Миграция энергии электронного возбуждения в кристаллах многоцентровой структуры и измерение низких температур	64
Н.А. Поклонский, Г.А. Гусаков, Н.М. Лапчук, В.Г. Баев, О.В. Крехотень Парамагнетизм кристаллов синтетического алмаза. облученных быстрыми электронами..	67
<u>Секция II «Радиационные эффекты в твердом теле»</u>	
V.I. Gatafskaya, G.V. Gatafskii, G.L. Bychkov The effect of electron irradiation on lower critical field of the YBaCuO thick films	70
I.G. Marchenko, N.E. Zhdanovich, V.I. Karas' Electron and gamma-ray irradiated NTD Si p-n structures static and dynamic parameters trade-off	72
N.A. Oparina Structural changes in oxide beryllium at extreme influences	74
О.В. Авдеенкова, Г.С. Жданов, В.Г. Нестеров Пострадиационные процессы в латентных треках тяжелых ионов в полимерах	76
И.И. Азарко, В.Б. Оджаяев, П.В. Толстых, С.А. Петров, М.В. Пузырев, О.А. Игнатенко Исследование кристаллов синтетического алмаза, подвергнутых воздействию импульсами лазерного излучения.	79
В.В. Акунец, В.В. Гусаков, В.Ф. Стельмах Влияние динамических низкоразмерных структур на устойчивость радиационных дефектов в GaAs.	81
Б.И. Белоусов, А.Б. Белоусов, Г.С. Жданов, П.Ю. Апель, С.Н. Дмитриев Ускоренные тяжелые ионы - основа для создания уникальных признаков защиты от подделок.....	84
Д.И. Бринкевич, В.С. Просолович, Ю.Н. Янковский Низкотемпературный отжиг монокристаллов кремния, имплантированных иттербием	86
П. Венгерек, П. Жуковски, М. Ковальски, Т. Колтунович, Я. Партыка, Ф.Ф. Комаров, А.В. Юрченко Температурная и частотная зависимость проводимости слоев GaAs, компенсированных облучением ионами H ⁺	89
П. Венгерек, П. Жуковски, Т. Колтунович, Я. Партыка, Ф.Ф. Комаров, А.В. Юрченко Высокотемпературная прыжковая проводимость на переменном токе в облученном арсениде галлия.....	92
П.И. Гайдук Выделение GeAs в имплантированных ионами мышьяка слоях Si _{1-x} -Ge _x	95
С.А. Голубков, И.А. Голутвин, Н.Н. Егоров, Н.И. Замятин, Ю.Ф. Козлов, К.А. Коньков, А.И. Сидоров, А.Е. Черемухин Кремниевые детекторы для будущих экспериментов по физике высоких энергий	98
В.Е. Гусаков Вакансионный комплекс VO ₂ в кремнии: квантовохимический расчет конфигурационной диаграммы и электрической активности.....	100
Г.А. Гусаков, О.В. Крехотень, С.В. Рейман, Ю.М. Шумович Перераспределение примеси в имплантированных ионами бора и фосфора монокристаллах синтетического алмаза при термобарической обработке.....	103
Г.Ю. Дробышев, А.Е. Борисевич, В.И. Дорменев, М.В. Коржик, О.В. Мисевич, А.А. Федоров Радиационное поражение в сцинтилляционных кристаллах вольфрамата свинца...	106
А.Г. Дутов, В.Б. Шипило, В.А. Комар, И.И. Азарко, Е.И. Козлова, Н.В. Шипило Изоморфные замещения в синтетическом алмазе.....	109
Г.С. Жданов, Т.А. Красавина, А.И. Виленский Структурные изменения в полимерах, облученных тяжелыми ионами.....	112
С.И. Жукова, Н.И. Поляк, В.М. Анищик К вопросу о формировании модулированной структуры в бериллиевой бронзе при высокочастотной ионной имплантации.....	115

С.И. Жукова, А.В. Трушко, Н.И. Поляк Особенности двухступенчатого изотермического отжига бериллиевой бронзы, имплантированной высокоэнергетическими ионами криптона.....	117
А.П. Зажогин, В.В. Сытько, Д.С. Умрейко Спектроскопическое проявление дефектов структуры кристаллов уранила, вызванных распадом ядер урана.....	120
А.О. Коробко, Н.М. Лапчук Изменения структуры кристаллов кремния р-типа при имплантации ионами кобальта с энергией 380 кэВ.....	123
Ф.П. Коршунов, Н.Ф. Курилович, В.А. Гуринович Отжиг арсенида галлия, легированного различными донорными примесями, облученного быстрыми электронами.....	125
Л.Ф. Макаренко, С.В. Ластовский, В.А. Гуринович Применение электронного облучения для определения содержания кислорода в кремниевых детекторах частиц.....	128
А.В. Мудрый, В.Ф. Гременок, А.В. Иванюкович, М.В. Якушев, Я.В. Феофанов Радиационные эффекты в пленках халькопиритных соединений $Cu(In,Ga)Se_2$ при электронном облучении.....	131
А.В. Мудрый, А.В. Иванюкович, М.В. Якушев, Я.В. Феофанов Образование радиационных дефектов в монокристаллах $CuInSe_2$ при высокоэнергетическом электронном облучении.....	134
А.В. Мудрый, А.В. Иванюкович, М.В. Якушев, Я.В. Феофанов, В.С. Куликаускас, В.С. Черныш Воздействие протонов с энергией 380 кэВ на пленки халькопиритных полупроводников $Cu(In,Ga)Se_2$	137
Ю.М. Покотило, С.Ф. Балакир, Н.Ф. Голубев, А.С. Камышан Исследование корреляции отжига радиационных дефектов и восстановление времени жизни в облученном нейтронно-легированном кремнии.....	140
Ю.М. Покотило, А.Н. Петух, Р.В. Зеневич Параметры областей скопления в облученном нейтронами детекторном кремнии.....	143
Ю.М. Покотило, А.Н. Петух, В.Г. Цвырко Эволюция водородосодержащих мелких доноров и радиационных дефектов при термообработке имплантированного протонами кремния.....	146
О.Ю. Смирнова, В.И. Томин ИК-поглощение германия, имплантированного ионами водорода.....	148
Углов В.В. Изменение структурно-фазового состояния железа при высокодозовой последовательной имплантации азота и бора.....	150
Р.И. Хайбуллин, Ш.З. Ибрагимов, Л.Р. Тагиров, В.Н. Попок, И.Б. Хайбуллин Особенности формирования ферромагнитного отклика в рутиле (TiO_2), имплантированном ионами кобальта.....	153
А.Р. Челябинский, М. Джадан, В.Б. Оджаев, О.В. Мильчанин Локализация имплантированного углерода в кремнии.....	156

Секция III «Взаимодействие плазмы с поверхностью»

С.И. Ананин, В.М. Асташинский, А.С. Емельяненко Моделирование параметров плазменных потоков, генерируемых квазистационарными сильноточными ускорителями с проникаемыми трансформерами.....	158
В.М. Анищик, Н.Н. Черенда, Е.К. Стальмошенок, Д.В. Дмитриев, В.М. Асташинский, М. Opielak Поверхностное легирование углеродистой стали при воздействии компрессионных плазменных потоков на систему молибден-сталь.....	161
М.В. Асташинская, И. Поло, А.К. Кулешов, Т.А. Кузнецова, С.А. Чижик Морфология поверхности композитных никель-углеродных пленок, сформированных методом микроволнового плазмо-усиленного химического вакуумного осаждения.....	164
В.В. Асташинский Морфология поверхности железа после воздействия импульса компрессионной плазмы...	167

С.В. Злоцкий, В.В. Чаевский Структура и механические свойства нитридных систем Ti-Zr-N, сформированных при совмещении плазменных потоков различной плотности.....	170
О.П. Кульментьева, А.И. Кульментьев, А.Д. Погребняк Динамика абляционной плазмы, инициированной импульсным лазерным воздействием....	173
Д.В. Миронов, Д.С. Герцрикен, Г.В. Луценко Перераспределение нерастворимых примесей в металлах в плазме тлеющего разряда....	176
И.П. Смягликов, А.И. Золотовский, И.А. Пыжов, В.М. Анищик Формирование металлургических покрытий гетерогенными потоками дуговой плазмы	179
П.В. Толстых, И.А. Карпович, И.И. Азарко, А.А. Пуховой, Ф. Бук Исследование а-С:H покрытий методами рамановской и ЭПР спектроскопии.....	182
Углов В.В. Особенности переноса примеси при плазменно-иммерсионной ионной имплантации.....	185
Н.Н. Черенда, Е.К. Стальмошенко, В.М. Асташинский, W. Wojcik Изотермический отжиг быстрорежущей стали P18, обработанной компрессионным плазменным потоком.....	189

Секция IV «Модификация свойств материалов»

A.V. Kabyshev, F.V. Konusov, N.V. Krivosheeva Peculiarities of conduction Al ₂ O ₃ irradiated with titanium ions in oxygen-contained medium	192
M.G. Lukashevich, A. Labarta, X. Batlle Modification of electron-transport and magnetic properties of polymers by magnetic ions implantation.....	195
O.I. Velichko, A.M. Mironov, V.A. Tsurko, G.M. Zayats Simulation of arsenic diffusion during rapid thermal annealing of silicon layers doped with low-energy high-dose ion implantation.....	197
В.В. Аскерко, А.С. Емельяненко, И.Г. Гимро, А.В. Ковязо, А.А. Мищук Особенности структурно-фазовой модификации твердых сплавов и сталей при воздействии на них компрессионных плазменных потоков.....	200
О.К. Барановский, П.В. Кучинский Изменение статистических свойств потока микроплазменных импульсов в кремниевых диодных структурах при облучении гамма-квантами.....	203
А.Е. Беляев, Н.С. Болтовец, В.Н. Иванов, Л.М. Капитанчук, Р.В. Конакова, Я.Я. Кудрик, В.В. Миленин Влияние γ -радиации ⁶⁰ Со на электрические характеристики и параметры границы раздела барьерных контактов ZrB ₂ -n-6H(15R)SiC.....	206
С.А. Вабищевич, Н.В. Вабищевич, Д.И. Бринкевич Микротвердость нейтронно-облученного Si:Ge.....	209
П.И. Гайдук, А.Н. Ларсен Взаимодействие междуузельных атомов Si с нанопузырями в структуре Si/SiGe/Si.	211
М.В. Гольцев, Л.А. Васильева, В.П. Гольцев Структурные нарушения в хромоникелевых сталях при имплантации высокоэнергетических ионов неона.....	214
М.В. Гольцев, В.П. Гольцев, С.В. Гусакова, Ан. Хофман Морфология поверхностных слоев хромоникелевой стали типа OX18H10T облученной высокоэнергетическими ионами неона.....	217
М.В. Гольцев, А. Хофман, В.П. Гольцев Упрочнение и морфология циркония при воздействии ионов аргона сверхвысоких энергий.....	220
В.К. Долгий, А.Е. Почтенный, А.Л. Пархимович Электрофизические свойства ионно-легированных пленок безметалльного фталоцианина.	223
М.Г. Иванов, Н.В. Гаврилов, Т.А. Белых, С.Я. Бецоффен, Е.А. Лигачева, А.А. Сафронов, А.Е. Лигачев, В.В. Сохорева Влияние облучения ионами азота на свойства конструкционного графита.....	226

В.М. Иевлев, С.Б. Кушев, А.Н. Латышев, Т.Л. Тураева, Ю.А. Обвинцев, Е.Н. Фёдорова, Ю.В. Горожанкин, С.А. Солдатенко, А.А. Синельников, В.В. Вавилова, Ю.К. Ковнеристый, Н.А. Палий Фотонная активация твердофазных процессов.....	229
В.М. Иевлев, С.А. Солдатенко, С.Б. Кушев, Ю.В. Горожанкин Эффект фотонной активации образования силицидов в системе (111)Si – Ni – Pt.....	232
Ч. Карват, А. Вдовяк, Ч. Козак, М. Коласик, П. Жуковски Контактные свойства меди, облученной ионами аргона и азота.....	235
А.М. Колодинский, В.В. Война, Н.Г. Валько, В.А. Лиопо Влияние рентгеновского излучения на температуру фазового перехода ТК → ЖК и структуру твердой фазы 4-пентил-4-цианодифенила.....	238
А.С. Левицкая, Н.М. Казючиц, Л.Ф. Макаренко, В.В. Некрашевич Проникновение водорода в кремний через высоколегированные имплантированные слои	241
А.В. Мисевич, Г.К. Жавнерко, В.С. Пивень Ионно-лучевое модифицирование электрофизических свойств пленок фталоцианина меди с различной морфологией поверхности.....	243
В.В. Могильный, А.В. Трофимова, А.И. Станкевич Наведение двулучепреломления в фоточувствительных слоях поляризованным излучением при его конечном поглощении.....	246
Н.А. Поклонский, С.В. Шпаковский, Н.И. Горбачук Особенности низкотемпературного отжига радиационных дефектов в силовых кремниевых диодах.....	249
А.Е. Почтенный, И.П. Ильюшонок, В.К. Долгий, А.В. Кухта Влияние ионно-имплантированного кислорода на оптические и электрофизические свойства полимерных пленок.....	252
С.Л. Прокопьев, А.Г. Новиков, К.В. Яцко, А.Н. Ларсен, Дж.Л. Хансен, П.И. Гайдук Формирование нанокристаллов $Ge_{1-x}Sn_x$ в структуре SiO_2/Si	255
В.Т. Пунин, А.В. Грунин, А.М. Молитвин, А.В. Гришин, С.А. Горностай-Польский О прочности и разрушении металлов и сплавов при тепловом ударе.....	258
М.С. Русецкий, Н.М. Казючиц, А.А. Мельников, В.А. Скуратов Проводимость слоев алмаза, облученных высокоэнергетическими ионами Kг и Vi.....	262
В.В. Сараев Компьютерное моделирование термомеханического воздействия излучения на интегральные микросхемы.....	264
Ю.И. Трошина, Р.И. Хайбуллин, В.В. Базаров, Р.Г. Гатиятов, О.Н. Лопатин, А.И. Бахтин, И.Б. Хайбуллин Оптические свойства и кристаллохимия рутила (TiO_2), имплантированного ионами кобальта, марганца и железа.....	267
В.В. Тульев, И.С. Ташлыков, П.В. Уляшко Микротвердость структур покрытие–сталь, сформированных ионно-ассистированным осаждением.....	270
Р.А. Хмельницкий, А.В. Хомич, Н.М. Лапчук, Н.А. Поклонский, В.А. Дравин, М. Самбу Оптические и парамагнитные свойства имплантированных водородом алмазов.....	273
А.А. Хмыль, С.В. Шалупаев, Е.Б. Шершнев, А.Е. Шершнев Исследование локальной термохимической обработки алмаза с лазерным ассистированием.....	276

Секция V «Формирование, структура и свойства покрытий»

В.П. Бевз, Д.С. Герцрикен, Г.В. Луценко, В.Ф. Мазанко, Д.В. Миронов Взаимодействие многофазных систем с бомбардирующими ионами в искровых разрядах.	279
О.Г. Бобрович, И.С. Ташлыков Формирование покрытия на кремнии ионно-ассистированным нанесением Zr в условиях самооблучения.....	282
Е.Б. Бойко, В.К. Гончаров, А.Е. Лагутин, С.А. Петров, М.В. Пузырев Слоевое содержание атомов углерода в алмазоподобных пленках, осажденных на кремниевые подложки лазерным методом.....	285

Г.Г. Бондаренко, В.В. Шагаев Температурные характеристики спектров магнитостатических волн в монокристаллических ферритовых пленках.....	288
А.П. Бурмаков, В.А. Зайков, Е.В. Симолацер Формирование наноразмерных структур SiO ₂ (Si) методом управляемого реактивного магнетронного распыления.....	291
А.П. Бурмаков, В.Н. Кулешов, В.А. Зайков Металлизация керамики магнетронно-осажденными пленками оксида титана изменяющегося состава.....	294
С.М. Завадский, Д.А. Голосов, И.В. Сवादковский, Д.А. Котов Нанесение тонких пленок нитрида алюминия методом реактивного магнетронного распыления.....	297
Ч. Карват, А. Вдовяк, Ч. Козак, М. Коласик Защитные покрытия контактов, наносимые модифицированным методом однопучкового динамического ионного перемешивания.....	300
А.Г. Князева, И.Л. Поболь Формирование композиционного покрытия керамика – металл электронно-лучевой обработкой.....	303
Ю.А. Кравченко, Д.Л. Алонцева, Ш.М. Рузимов, В.В. Понарядов Физико-механические изменения в покрытиях на основе АН-35 до и после обработки плазменной струей.....	306
С.Б. Куцев, С.В. Канныкин Синтез пленок оксидов некогерентным излучением.....	310
Ли Цзень Фень, Г.Е. Ремнев, В.И. Гусельников, В.А. Макеев, М.С. Салтымаков Осаждение тонких пленок GaAs из абляционной плазмы, формируемой импульсным мощным ионным пучком.....	313
В.Н. Мышковец, А.В. Максименко, Г.А. Баевич, В.В. Грищенко Моделирование процесса лазерной наплавки стали.....	316
М.М. Никитин Зарождение и рост пленок.....	319
Н.Н. Никифоренко, А.А. Лабуда, Е.Б. Бойко, П.Г. Юревич, В.П. Бондаренко, М.В. Асташиная Плазмохимическое нанесение пленок оксинитрида железа в ВЧ разряде.....	322
А.В. Петров, А.И. Рябчиков, В.К. Струц, Ю.П. Усов, В.П. Арефьев Формирование содержащих фуллерены углеродных пленок с помощью импульсных мощных ионных пучков.....	325
В.А. Пилипенко, В.Н. Пономарь, В.А. Горушко Удаление фоторезистивных масок с применением быстрой термической обработки.....	328
Ю.М. Плескачевский, Е.М. Толстопятов, В.Ф. Реутов, В.М. Станкевич, С.В. Паркалов, П.Н. Гракович, В.П. Селькин, М.Ф. Микляев, Л.И. Кравец Модифицирование трековых мембран осаждением поли- <i>l</i> -ксилилена.....	331
А.Д. Погребняк, Ю.Н. Тюрин, Ю.А. Кравченко, Д.Л. Алонцева, С. Курода, О.П. Кульментьева, Ш.М. Рузимов, В.В. Понарядов Структура и свойства покрытий на основе ПГ-19Н-01 после дуплексной обработки.....	334
В.М. Станкевич, Ю.М. Плескачевский, В.П. Селькин, Л.И. Кравец, С.Н. Дмитриев, В.Ф. Реутов, М.Ф. Микляев Радиационно-модифицированные полиолефины как матрица микро- и ультрафильтрационных трековых мембран.....	338
С.В. Фортуна, Ю.П. Шаркеев Микроструктура вакуумно-дуговых покрытий на основе нитрида титана, имплантированных азотом.....	341

Секция VI «Оборудование и технология»

F.P. Korshunov, A.P. Lazar Measuring the energy of MeV-electrons produced by high-current electron accelerators.....	344
A.E. Pochtenny, A.N. Lappo, P. Karageorgiev, D. Neher, B. Stiller, T. Kietzke Photoassisted scanning tunneling microscopy for investigation of organic nanocomposites.....	347

N.B. Polyakov, D.L. Zagorski, S.A. Bedin, A.A. Volosnikov, V.V. Belan, B.V. Mchedlishvili, V.A. Oleinikov The study of the desorption/ionization from the surfaces prepared by the track membrane technique.....	350
Л.В. Баран, В.А. Ухов Рост монокристаллов фуллеренсодержащей фазы в пленках олово-фуллерит, стабильных к распылению.....	351
Ю.В. Богатырев, В.И. Кульгачев, Л.П. Ануфриев, И.И. Рубцевич, А.М. Алиев Радиационно-термическое воздействие на мощные МОП-транзисторы.....	354
Е.Б. Бойко, В.Ф. Григорьев, В.В. Данилевич, А.С. Камышан, А.Е. Лагутин, Т.В. Поздеева Модернизация ускорителя ЭСУ-2, применяемого при исследованиях и разработке технологических процессов создания изделий микроэлектроники.....	357
Р.А. Власов, Д.А. Хомченко Численное моделирование модуляции лазерных импульсов в условиях фотоиндуцированного полного внутреннего отражения.....	360
Д.А. Голосов, И.В. Свадковский, С.М. Завадский Компенсация ионного пучка торцевого холловского ускорителя нейтрализатором на основе разряда в скрещенных $E \times H$ полях.....	363
Ю.И. Дудчик Рентгеновский проекционный микроскоп на основе микрокапиллярной преломляющей линзы.....	366
А.М. Жарнов, П.Э. Домбровский Расчет теплообмена в канале плазмотрона при ламинарном течении газов с переменными свойствами.....	369
О.Г. Жевняк, В.М. Борздов, В.О. Галенчик, Д.В. Поздняков, А.В. Борздов Влияние энергии имплантированных ионов фосфора в области истока и стока N-канальных кремниевых субмикронных МОП-транзисторов на разогрев электронного газа..	372
А.Б. Камалов Влияние гамма и СВЧ излучения на электрофизические характеристики диодных структур с барьером Шоттки Au-Ti-GaAs.....	375
Н.Н. Кольчевский, Ю.А. Дудчик Рентгеновский фильтр на основе преломляющей линзы.....	378
Ф.П. Коршунов, Ю.В. Богатырев, С.Б. Ластовский, В.И. Кульгачев, Л.П. Ануфриев, И.И. Рубцевич, В.В. Глухманчук, Н.Ф. Голубев, С.В. Шпаковский Радиационные методы в технологии изготовления мощных кремниевых диодов.....	380
С.В. Корякин, А.В. Марченко, А.В. Костевич Плазменный модуль СВЧ.....	383
Д.А. Котов Особенности формирования пучков ионов с низкими энергиями в разряде с $E \times H$ полями..	385
Д.А. Котов, И.В. Свадковский, С.М. Завадский, Д.А. Голосов Изучение характеристик торцевого холловского источника с интегрированным нейтрализатором.....	388
А.Е. Лагутин Измерение рабочих параметров магнитоэрозийных насосов типа НМД-0,4 в вакуумной системе ЭСУ-2.....	391
В.В. Левенец, Л.П. Батвинов, О.И. Ехичев, Н.Ф. Северин, А.И. Чумаченко, А.П. Омельник, А.А. Щур Устройство для проведения рентгенофлуоресцентного анализа на ускорителе тяжелых ионов.....	393
Е.В. Луценко, А.Г. Войнилович, А.В. Данильчик, В.Н. Павловский, В.З. Зубелевич, Г.П. Яблонский, И.С. Манак Фотолюминесценция квантовых дисков CdSe в матрице ZnSe.....	396
И.В. Мельник Аналитический расчет положения анодной плазмы в электродных системах высоковольтного тлеющего разряда, формирующих профильные электронные пучки.....	399

А.С. Новиков, А.Г. Пайкин, А.Ф. Львов, В.А. Шулов, В.И. Энгелько, Д.В. Овчинников, К.И. Ткаченко	
Технологические основы модификации поверхности деталей из жаропрочных никелевых сплавов с применением высокоточных импульсных электронных пучков.....	402
А.Г. Пайкин, А.Ф. Львов, В.А. Шулов, В.И. Энгелько, В.И. Царев	
Механизмы изменения усталостной прочности деталей из жаропрочных титановых сплавов при облучении высокоточными импульсными электронными пучками.	405
А.Г. Пайкин, В.А. Шулов, А.Д. Теряев, В.И. Энгелько	
Кратерообразование на поверхности мишеней из стали ЭП866ш при облучении высокоточными импульсными электронными пучками.....	408
О.Н. Петрович	
Алгоритм моделирования триодной электронно-оптической системы с плазменным эмиттером большого сечения.....	411
А.Д. Погребняк, Ю.А. Кравченко, С.М. Дуванов, Ш.М. Рузимов	
Применение комбинированной технологии для модификации поверхности тонкостенных подложек из нержавеющей стали типа AISI 321.....	414
В.И. Попечиц	
Радиационные эффекты в твердых и жидких растворах ксантеновых красителей.	417
В.С. Просолович, Ю.Н. Янковский, Д.И. Бринкевич	
Детекторы ионизирующих излучений на основе зонного кремния.....	420
С.С. Пряхин, В.И. Семашко, Н.К. Толочко, Ю.В. Хлопков	
Динамика вторичного теплового излучения паяных соединений при лазерной пайке радиоэлементов.....	423
В.Т. Пунин, А.В. Грунин, А.М. Молитвин, Е.И. Бурсикова, А.А. Герасименко, А.В. Гришин, С.А. Горноста́й-Польский, С.А. Лазарев, Д.В. Ткачук	
Ионизационные токи в диэлектрических материалах микроэлектроники при высокоинтенсивном импульсном облучении.....	426
С.И. Сидоренко, Е.В. Иващенко, В.Ф. Мазанко, Г.Г. Лобачёва, Д.В. Миронов, Е.Н. Храновская	
Формирование и свойства поверхностного слоя при сочетании процессов азотирования и электроискрового легирования титаном, хромом сплавов железа.....	430
И.И. Ташлыкова-Бушкевич, Е.С. Гутько, В.Г. Шепелевич	
Изменение структуры и состава быстрозатвердевших сплавов алюминия при легировании германием.....	433
С.В. Шалупаев, Е.Б. Шершнев, Ю.В. Никитюк, А.А. Середа	
Лазерное термораскалывание хрупких неметаллических материалов по замкнутым криволинейным контурам.....	436
В.В. Шинкаренко	
Влияние СВЧ излучения на параметры МДП структур металл-Ta ₂ O ₅ – pSi.....	439
Авторский указатель.....	441

STRUCTURE CHANGES IN InP AND GaAs CRYSTALS DOUBLE IRRADIATED WITH ELECTRONS AND SWIFT HEAVY IONS

A. Didyk¹⁾, F. Komarov²⁾, L. Vlasukova²⁾, V. Yuvchenko²⁾, Yu. Bogatyrev³⁾, E. Gracheva⁴⁾

¹⁾Laboratory of Nuclear Reactions, JINR, 141980 Dubna, Russia, didyk@jinr.ru;

²⁾Physical Electronics Faculty, Belarussian State University, F. Skorina Ave 4., 220050 Minsk, Belarus, komarovf@bsu.by;

³⁾Solid and Semiconductor Physics Institute of National Academy of Sciences of Belarus, P. Brovki Str 17, 220072 Minsk, Belarus, bogat@iftt.bas-net.by;

⁴⁾New Materials Chemistry Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Staroborisovskii road 36, 220141 Minsk, Belarus

InP and GaAs crystal structure changes under the influence of swift Kr and Bi ions have been studied by means of scanning electron microscopy, atomic force microscopy and selective chemical etching. The previous disordering of samples by electron irradiation is shown to be leading to macrodefect formation in the form of cracks and breaks at the depths near the ion end-of-range and on the crystal surface. A possible explanation of the observed effects is proposed.

Introduction

One of the ways of nanometer structuring of solids is their irradiation with swift heavy ions. Under such an irradiation the track could be created in the form of a nanometer cylinder or cluster chain with a modified structure embedded into the undamaged matrix. The mechanisms of the track formation under superhigh levels of the crystal electronic subsystem excitation are not clarified in details until now. The thermal spike model is often used to explain track formation [1, 2]. The part of the energy used for the thermal spike formation (the heating of the possible track region) is determined by electron-phonon coupling constant g characterizing the efficiency of the energy transfer from the excited electrons to the lattice atoms. The track formation in insulators and metals is observed when the electron energy losses of an ion exceed a certain threshold value $(dE/dx)_{e,thr}$ determined by an irradiated material type and its structural features. For semiconductors the value of $(dE/dx)_{e,thr}$ essentially exceeds the corresponding values for insulators and could be more than 30 keV/nm. However, we have demonstrated that track formation in previously disordered InP is possible at $(dE/dx)_e \sim 13$ keV/nm [3]. It is likely that disordering can modify electronic properties of the material thus changing a value of g . The modifying of electronic properties of the crystal due to the controllable embedding of the damages by light particles irradiation could be one of the ways of $(dE/dx)_{e,thr}$ reducing. The aim of the present work is to study the influence of preliminary disordering by MeV electron irradiation on the effects of the swift ion interaction with InP and GaAs crystals.

Experimental

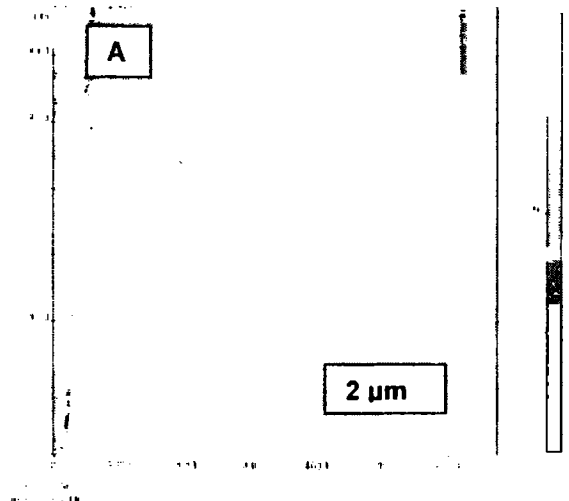
The samples of [100]-oriented n-type GaAs and InP single crystals with 1×1 cm² sizes and thickness of ~ 300 μ m were irradiated with 4 MeV electrons to a fluence of 2×10^{17} e⁻/cm². After that the virgin and previously irradiated with electrons samples were bombarded with 710 MeV ²⁰⁸Bi ions to a fluence of 1.0×10^{12} ion/cm². Other series of the same GaAs and InP samples were irradiated with 23 MeV electrons to a fluence of 3.0×10^{17} e⁻/cm². Then a half of the area

of the virgin and irradiated samples was covered by a nickel foil with the thickness exceeding ion projected range, and the samples were irradiated with 253 MeV ⁸⁶Kr ions to a fluence of 1.3×10^{14} ion/cm². The temperature of the both series of samples does not exceed 50°C during the electron and ion irradiations.

Surface topography was investigated in the scanning electron microscope S-806 (Hitachi) and atomic force microscope "Femtoscan 001". Depth distribution of the damage was revealed by the treatment of the crystals cleaved perpendicular to the sample surface in AB-etchant (CrO₃:H₂O:HF:AgNO₃) with following observations in the optical microscope Leica INM-100. The parameters characterizing ion and electron interactions with GaAs and InP were calculated using the TRIM-98 program.

Results and discussion

As our AFM data show, the electron irradiation does not change surface topography of InP and GaAs samples (not shown in figures). The ⁸⁶Kr ion irradiation leads to a some smoothing of the surface relief of the virgin and electron irradiated crystals. At the same time, the "ripples" appear on the irradiated part of the surface, and (in the case of InP) cones and needles arise (Fig. 1).



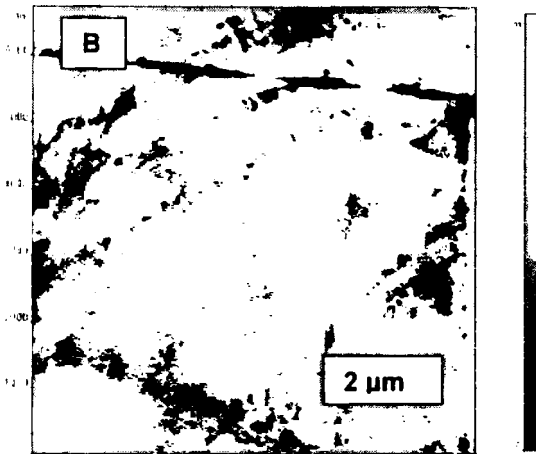


Fig. 1. Unirradiated (A) and irradiated with ^{86}Kr ions ($E = 253 \text{ MeV}$, $\Phi_{\text{Kr}} = 1.3 \times 10^{14} \text{ ion/cm}^2$) and electrons ($E = 23 \text{ MeV}$, $\Phi_e = 3.0 \times 10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2$) (B) InP surfaces. AFM topographic image.

It seems to be due to the non-uniform sputtering during the irradiation. The authors of [4 - 6] have studied processes of the sputtering of GaAs and InP crystals, and $\text{Si}_{0.84}\text{Ge}_{0.16}$ epitaxial layers due to the low-energy ^{40}Ar ion bombardment ($E_{\text{Ar}} = 5 \text{ keV}$). After the irradiation "ripples" and a needle relief appear on the surface of the investigated samples similar to our samples. But, noticeable surface changes start at a fluence $\Phi_{\text{Ar}} \sim 10^{15} \text{ ion/cm}^2$. We have calculated sputtering coefficients and mean thicknesses of sputtered layers for Ar bombardment with ion energy of 5 keV and $\Phi_{\text{Ar}} = 10^{15} \text{ ion/cm}^2$ using elastic sputtering model. The calculated mean thicknesses of sputtered layers are $\sim 0.84 \text{ nm}$ for InP and 1.0 nm for GaAs. The thicknesses of sputtered by ^{86}Kr ions InP and GaAs layers calculated for our experimental conditions are 9.8×10^{-4} and $9.6 \times 10^{-4} \text{ nm}$, correspondingly. These values are too small to explain the observed surface topography changes. We conclude that inelastic sputtering [7] takes place during the 253MeV krypton irradiation due to the high inelastic energy losses S_e^{Kr} equal to 12.6 keV/nm for InP and 15.8 keV/nm for GaAs.

For GaAs crystals bombarded with electrons and ^{209}Bi ions the beginning of the flaking phenomenon have been fixed in our experiments. The region with strong mechanical damages in the form of microcracks has been revealed on the cleave of the double-irradiated sample at depths exceeding the ion projected range (Fig. 2).

We have revealed also that double irradiation of InP and GaAs with electrons and ^{86}Kr ions leads to the formation of the microcracks on the surface and breaks and cleaves in the near-surface layers of double-irradiated crystal parts (Fig. 3).

The mechanical damages influenced by high-energy ions has been observed in [1] for the ionic (LiF и CaF_2) and covalent crystals (SiO_2 , $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$). Sometimes at fluences of about

10^{13} ion/cm^2 the irradiated layer of Insulators cleaved

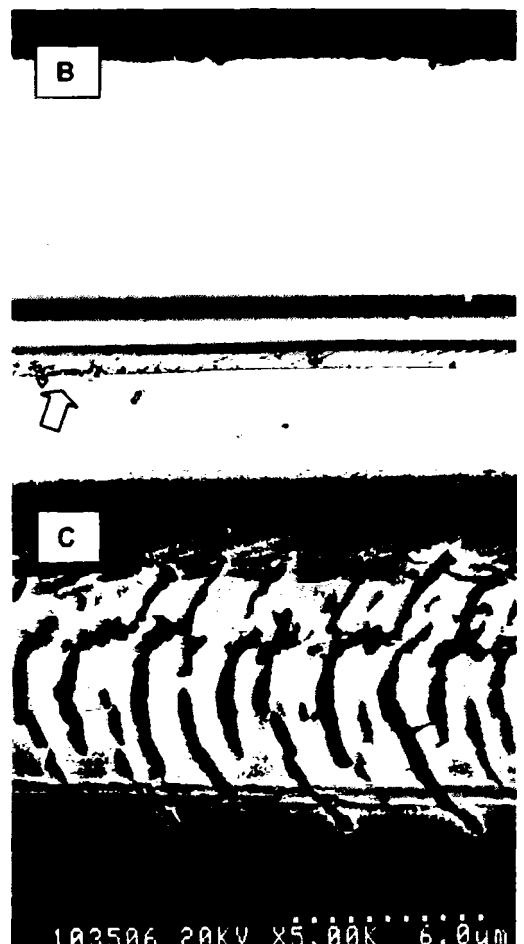
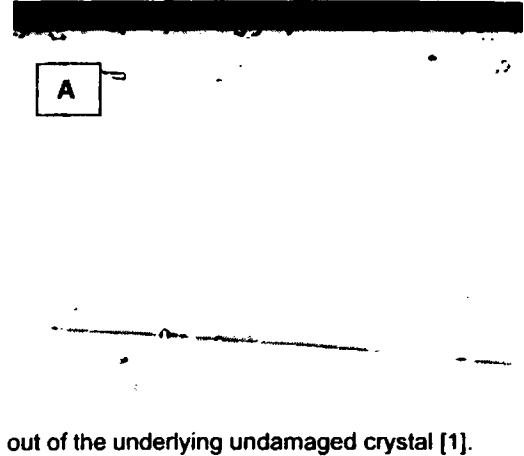


Fig. 2. Radiation damages revealed by selective chemical etching of GaAs samples cleaved perpendicular to the sample surface: A - a sample irradiated with ^{209}Bi ions ($E = 253 \text{ MeV}$, $\Phi_{\text{Bi}} = 1.0 \times 10^{12} \text{ ion/cm}^2$). B - a sample irradiated with electrons ($E = 4 \text{ MeV}$, $\Phi_e = 4.0 \times 10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2$) and ^{209}Bi ions ($E = 253 \text{ MeV}$, $\Phi_{\text{Bi}} = 1.0 \times 10^{12} \text{ ion/cm}^2$). C - image with a higher magnification of the microcracks region indicated by arrow in Fig. B. Vertical bars in figures A and B show ion projected range $R_p^B - 30.6 \pm 1.0 \mu\text{m}$.

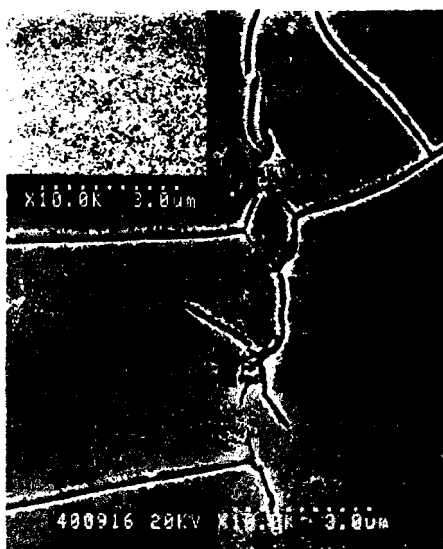


Fig. 3. Microcracks on the GaAs surface irradiated with electrons ($E = 23$ МэВ, $\Phi_e = 3.0 \times 10^{17}$ e/cm²) and Kr ions ($E_{Kr} = 253$ МэВ, $\Phi_{Kr} = 1.3 \times 10^{14}$ ion/cm²). Inset shows the sample surface irradiated with electrons only.

In our experiment the level of mechanical stresses in InP and GaAs irradiated with much higher fluence $\Phi_{Kr} = 1.3 \times 10^{14}$ ion/cm², is found to be insufficient to destroy the material. However, the preliminary disordering of crystals by electron irradiation facilitates destruction processes during the following swift ion irradiation. The observed effects could be explained by the increasing of the volume of double-irradiated parts due to the amorphization process and by the mechanical stresses appearance in the region of swift ions stopping. The parts of the samples covered by a metal foil were not influenced by Kr ions, and in the irradiated parts the ions have been stopped in the crystal at the projected range depth. The free expansion of ion-irradiated volume was limited by neighboring undamaged region. The mechanical stresses appear leading to the cracking of double irradiated material regions.

To explain the influence of electron irradiation facilitating mechanical destroying of the samples, we have evaluated the sensitivity of the materials under consideration to the electronic energy losses. This property is defined by the parameter $\eta = Q/\Delta H_f$ [2]. Here ΔH_f is the latent heat of fusion, $Q = 0.63 \cdot S_{el}/(\pi \cdot \lambda^2)$ is the mean energy density deposited by the ion in a cylinder of radius λ equal to the electron mean free path. If $\eta > \eta_{cr1} = 1.3$ the lattice is considered as inelastic energy losses sensitive, if $\eta < \eta_{cr2} = 0.7$ it is insensitive to inelastic energy losses. In the range of $\eta_{cr2} \leq \eta \leq \eta_{cr1}$ the lack of precision of used parameters does not allow any definite conclusion. The calculated mean distances between isolated point defects generated by electron irradiation were chosen as the electron mean free path. The wave functions of free electrons in an ideal crystal represent translationally invariant Bloch functions [8]. The presence of vacancies breaks crystal periodicity, and this approximation seems to be reasonable. The

mean distances between point defects generated by electron irradiations are equal to 12.1 and 12.5 nm for InP and GaAs, correspondingly. These values are comparable with electron mean free paths in metals [2]. As calculations show, for InP $\eta_{Kr} = 0.88$. For GaAs we have $\eta_{Kr} = 0.83$, $\eta_{Bi} = 1.34$. In all cases η exceeds a lower limit of crystal sensitivity to electronic energy losses $\eta_{cr} = 0.7$. In [9] the results describing the isotopic disorder influence on kinetic coefficients of semiconductors and alkali-halide crystals (diamond-¹²C, ¹³C, ⁷Li_{1-x}⁶Li_xF, ⁷⁰Ge_x^{nat}Ge_{1-x}) and models for the calculation of these coefficients changes are presented. Moreover, ¹³C concentration in a diamond increases from 0.001% up to 10% (four orders of magnitude) at the room temperature (~300 K), the thermal conductivity coefficient decreases for four times. So significant thermal conductivity changes are caused by the change of an isotope atomic weight by one (¹²C replacement with ¹³C). In our experiment in InP and GaAs crystals under the electron irradiation at damage rate $D_E \sim 9.3 \times 10^{-5}$ dpa vacancies are formed being the centers of excited electron scattering and affecting phonon propagation. This could reduce electron and lattice thermal conductivities and increase the lifetime of an overheated region around heavy ion trajectories, thus causing additional defects formation and amorphization of the irradiated layer of the crystal.

Conclusions

The influence of disordering by MeV electron irradiation on the swift ion interaction with InP and GaAs crystals has been studied. It has been shown that previous electron irradiations lead to macrodefect formation during the following irradiation of InP and GaAs with swift ions. For low ion fluences (²⁰⁹Bi $E = 710$ MeV, $\Phi = 1.0 \times 10^{12}$ ion/cm²) the layer with macrodefects in the form of cracks is formed at the depth near the ion end-of-range. With irradiation fluence increasing (⁸⁶Kr, $E = 253$ MeV, $\Phi = 1.3 \times 10^{14}$ ion/cm²) the macrodefects evolve, microcracks and breaks are formed on the surface of InP and GaAs crystals.

References

1. Trautmann C., Boccanfuso M., Benyagoub A. et al. // Nucl. Instr. and Meth. B. – 2002. – V.191. – P.144.
2. Wang Z. G., Dufour Ch., Toulemonde M. // J.Phys.: Condens. Matter. – 1994. – V.6. – P. 6733.
3. Gaiduk P. I., Komarov F. F., Wesch W. // Nucl. Instrum. and Meth. B. – 2000. – V.164-165. – P. 377.
4. Van der Berg N.G., Malherbe J.B., Odental R.Q et al. // Nucl. Instr. and Meth. B. – 2002. – V.193. – P. 739.
5. Malherbe J. B. // CRC Critical Rev. Solid State Sci. Mater. Science. – 1994. – V.19. – P. 55, 128.
6. Malherbe J. B., Odental R.Q. // Appl. Surf. Sci.. – 1999. – V.144/145. – P. 192.
7. Baranov I. A., Martynenko Yu. V., Tsepelevich S. O., Yavlinski Yu. N. // Physics-Uspekhi. – 1988. – V. 156. – P. 476.
8. Yavlinskii Yu. // Nucl.Instr. and Meth. B. – 1998. – V.146. – P. 142.
9. Zhernov A. P., Imyushkin A. V. // UFN. – 2002. – V.172. – P. 573.

RADIATION DAMAGE DOSE EFFECTS IN HIGH ENERGY IONOLUMINESCENCE OF α - Al_2O_3

V.A.Skuratov¹⁾, Kim Jong Gun¹⁾, D.L.Zagorski²⁾, J.Stano³⁾,

¹⁾Flerov Laboratory of Nuclear Reaction, JINR, Dubna, 141980, Russia

²⁾Shubnikov Institute of Crystallography, RAS, Moscow, Russia

³⁾Cyclotron Center of the Slovak Republic, Slovak Office of Standards Metrology and Testing, Bratislava, Slovakia

We discuss the results of recent ionoluminescence experiments concerning the study of radiation dose effects in α - Al_2O_3 crystals under the irradiation with different swift heavy ions in a wide range of nuclear and electronic stopping powers. To monitor the lattice disorder in alumina the luminescence of F-type centres have been used. It was shown that the degradation stage of the F^+ centre luminescence signal under 710 MeV Bi ion irradiation begins at a very low damage level and cannot be induced by defects produced by elastic collisions.

Introduction

Being a very sensitive probe for structural imperfections, the spectral structure and emission intensities of ion beam induced luminescence (IL) in insulators are strongly affected by accumulated radiation damage. The behavior of defect-related luminescence centers, pre-existed or newly formed under ion bombardment, has been investigated mainly in the energy range from tens of keV to several MeV. An extensive review of low energy IL can be found in Ref. [1]. The main objective of this paper is to discuss the results of the high energy IL experiments that have been carried out in FLNR JINR and concern the radiation damage dose effects in α - Al_2O_3 crystals under ^{22}Ne (26.7 MeV), Ar (46.3 MeV, 150 MeV, 280 MeV), Kr(245 MeV), Bi(710 MeV), He(40 keV), O(100 keV).

Experimental and discussion

The IL experiments were performed at the IC-100 and U-400 cyclotron and ECR ion source (low energy ions) at FLNR, JINR. Spectra were acquired within time steps of 5 s using Oriol MS260i™ Spectrograph employing a cooled CCD array. Each spectrum was collected within 1 s. The sample was mounted on a copper finger attached to a stainless steel cryostat. Its surface was tilted 60° with respect to the ion beam direction. The ion beam homogeneity on the target was better than 10%, using beam scanning in the horizontal and vertical direction.

Fig. 1 shows the luminescence spectra generated in sapphire by 245 MeV krypton ions at 300 K for different ion fluences. Initially, the spectra are composed of broad overlapping bands peaked near 280, 330, 415, 420-430, 510-520, 550-560, 750 nm and a sharp line of the characteristic Cr^{3+} emission at 694 nm. Due to extensive studies of the optical properties of sapphire, the nature of most of the bands observed here was identified, excepting the 430 nm band. According to [2-4], the 330, 415, 510-520 and 550-560 nm bands are ascribed to F^+ , F, F_2 and F_2^+ centres, respectively. The ultraviolet band at 280 nm is related to the radiative recombination of F_{Mg} and F_{Ca} centres [5,6]. The latter are electrons localized on anion vacancy in the vicinity of divalent Mg or Ca impurities, substituting Al atoms. The ultraviolet emission is also interpreted as a radiative transition from the relaxed $1p$ -like state of the F centre to ground state [7]. The luminescence at wavelengths above 650 nm is connected to trivalent impurities of

the iron group - Ti^{3+} and Cr^{3+} [8,9]. The intense emission in this region can be explained by high efficiency of the excitation of impurities in Al_2O_3 by the hot electrons and holes, as observed in cathodoluminescence (CL) measurements [10]. The F-type centres detected in first acquired spectra (see Fig. 1), reflect the defect state of the virgin specimen and have no relation to structural disorder induced by heavy ions. Similar spectra are registered when irradiating with electrons of several tens keV energy, when no elastic displacements occur.

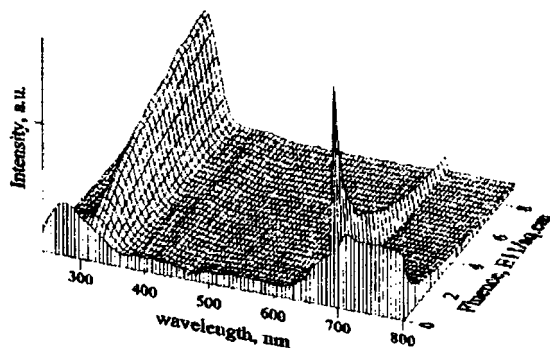


Fig. 1. Luminescence spectra of sapphire generated by 245 MeV Kr ions at 300 K as a function of fluence.

As follows from the experiments, the accumulated radiation damage destroys the radiative decay of centres related to pre-existed defects and impurities and give rise to the F and F^+ emission. An important point to note is that the data on F centre luminescence is not available for irradiation with krypton and bismuth ions since under the dense electronic excitation the luminescence is strongly suppressed [11]. This can be due to several effects such as conversion to F^+ centers and arising of internal stresses perturbing the local symmetry of the crystal. Therefore we will, in the following, mainly use the fluence evolution of the F^+ band to characterize the effect of different ions. Under in-situ measurements, the integrated signal from the probed sample volume is registered, and it seems reasonable to compare the results using averaged irradiation parameters. Fig. 2 shows the intensities in the F and F^+ bands for several ion species as functions of radiation damage dose in terms of dpa , which equals to $\sigma_D \times \Phi$. Here,

Φ is the ion fluence. σ_D is cross-section of damage production in elastic collisions. The cross-section was found from expression $N_D = \sigma_D \times \Phi \times n$, where n - the number of target atoms per unit area in the layer limited by projected range and N_D is the number of defects per one ion.

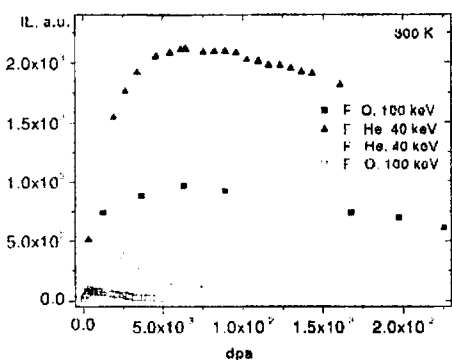
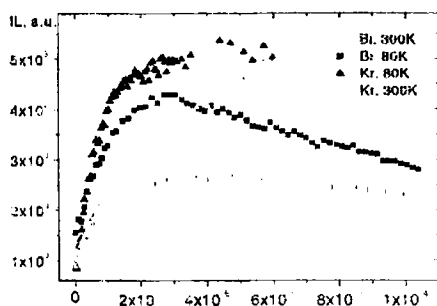
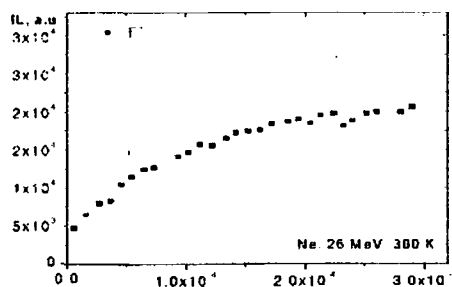


Fig. 2. Luminescence intensity in F and F⁺ bands for Ne (26.7 MeV), Kr (245 MeV), Bi (710 MeV), O (100 keV) and He (40 keV) ions as function of the damage dose.

To calculate the N_D value, the displacement energy thresholds of 53 eV and 32 eV in oxygen and aluminum sublattices were used [12].

In the initial stage the luminescence signal grows, reaches a maximum and then gradually decreases. We will use the characteristic dpa level, dividing these two stages, D_p , as an parameter for data comparison. Considering the data presented in Fig. 2, one may conclude that the total amount of radiation defects produced in elastic collision is not responsible for suppression of the F⁺ centre radiative decay in case of Bi ion bombardment at $(2-3) \times 10^{-5}$ dpa.

Therefore, this effect is ascribed to radiation damage produced only via relaxation of high level electronic excitations. This suggestion is supported by the fact, that D_p is independent on the irradiation temperature, that is consistent with basics of the thermal spike and Coulomb explosion models. The above result is not unexpected, because the averaged electron stopping power equals to 29.5 keV/nm for Bi ions, while the threshold of damage formation through dense ionization is about 20 keV/nm [13]. Neither our IL data nor results of Ret. [13] not answer the question about the morphology of defects produced by ionization in Al₂O₃. To date, only a few attempts to characterize the structure of sapphire irradiated with ions having an energy loss of $S_e > 20$ keV/nm using transmission electron microscopy have been reported [14]. It was found that irradiation with 710 MeV bismuth ions ($S_e = 41$ keV/nm) results in formation of disordered nonamorphous regions surrounding the ion trajectory, with a diameter ranging from 3 to 4 nm. Since such regions will start to overlap at $\Phi \approx 10^{13}$ cm⁻², the observed changes in optical properties are due to the contributions of isolated tracks.

It is important to note that the IL signal reflects the defect state of the probed volume at the moment of the measurement and does not provide information from the track core, where non-radiative de-excitation processes dominate. In other words, we register photons emitted mainly by pre-existed F⁺ centers in the track halo at some distance from track axis which is not affected by local mechanical stress, which is maximal in the track core. With increasing ion fluence, stress fields from individual tracks start to overlap, thus destroying the radiative decay of F⁺ centers. Suggestion, that this process occur at a dose of $D_p = 2.5 \times 10^{-5}$ dpa, corresponding to 1.4×10^{11} cm⁻², gives an effective radius of the stress field of about 15 nm. Thus, the radiation damage produced by Bi ions at 1.4×10^{11} cm⁻² with a radius of 15 nm is comparable with lattice disorder level of $(3-6) \times 10^{-3}$ dpa originating from defects created by elastic collisions.

Conclusion

In conclusion, the F-type centre luminescence intensity variation with ion fluence has been used to monitor radiation damage accumulation. Dose behavior of defect-related emission in sapphire exhibits under dense ionization two stages, which are associated with irradiation regimes of (i) isolated and (ii) overlapped ion tracks.

This work was supported in part by the Russian Foundation for Basic Research, grant N03-02-16957.

References

1. Townsend P.D., Chandler P.J. and Zhang L. - Optical Effects of Ion Implantation. Cambridge University Press, 1994. 280 p.
2. Lee K.H. and Crawford J.H. // Phys. Rev. B15. - 1977. - P.4065.
3. Lee K.H. and Crawford J.H. // Phys. Rev. B19. - 1979. - P.3217.
4. Evans B.D., Pogatshnik G.J., and Chen Y. // Nucl. Instr. Meth. B91. - 1994. - P.258.
5. Kulis P.A., Springis M.J., Tale I.A., Vainer V.S., Valbis J.A. // phys. stat. sol. (b). - 1981. - N10. - P.719.

6. *Jonnard P., Bonnelle C., Blaise G., Remond G., and Roques-Carmes C. // J. Appl. Phys. – 2000. –V. 88. – P.6413.*
7. *Brewer J.D., Jeffries B.T., and Summers G.P. // Phys. Rev. B22. – 1980. – P.4900.*
8. *Baryshnikov V.I., Kolesnikova T.A., Kvapil I. // Fizika Tverdogo Tela. – 1994. – V. 36. – P.2788 [in Russian].*
9. *Vallayer J., Jardin C., Treheux D. // Optical materials. – 2001. – V. 16. – P.329.*
10. *Baryshnikov V.I., Kolesnikova T.A. // Fizika Tverdogo Tela. – 1998. – V. 40. – P.1031 [in Russian].*
11. *Skuratov V.A.// Nuc. Instr. and Meth. B146. – 1998. N1-4. – P.385.*
12. *Caulfield K.J., Cooper R. and Boas J.F. // Phys. Rev. B437. – 1993. – P.55.*
13. *B. Canut et al. // Phys. Rev. B51.- 1995. - N18. – P.12194.*
14. *Skuratov V.A., Zinkle S.J., Efimov A.E., Havancsak K. // Nucl. Instr. Meth. – 2003.- B203. – P.136.*

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ $K_3[UO_2F_5]$ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ПЛОТНОСТИ МОЩНОСТИ ОПТИЧЕСКОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

И.В. Барсуков¹⁾, А.А. Миненко¹⁾, С.Д. Умрейко²⁾

¹⁾ Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины;
246019 Гомель, ул. Советская, 104; тел.: 57-47-70, e-mail: drboyd@mail.ru

²⁾ Национальный научно-исследовательский центр мониторинга озона;
220064 Минск, ул. Курчатова, 7; тел.: 278-47-00

Исследованы спектры и кинетика люминесценции кристаллов $K_3[UO_2F_5]$ при повышенной плотности мощности возбуждения. Показано, что имеет место аккумуляция возбуждений в пределах одного активного центра с последующими безызлучательными переходами из нижнего возбужденного состояния. Это обусловлено вибронными взаимодействиями в группе нижних возбужденных состояний уранилового комплекса, приводящими к изменению свойств активного центра. Уменьшение времени жизни и изменение спектра люминесценции отражает вклад аккумуляровавшихся возбуждений центров в преобразование энергии возбуждения.

Введение

Уникальные оптические свойства ураниловых соединений открывают широкие возможности использования материалов на их основе при высокой концентрации активных ионов. Однако процессы преобразования в них энергии при повышенной мощности оптического возбуждения изучены недостаточно полно. Первые попытки анализа параметров свечения люминофоров на основе производных уранила при повышенных плотностях мощности возбуждения предприняты в работах [1-3]. При этом авторы рассматривали интервал интенсивностей возбуждения, при котором оно уже не является слабым в смысле пренебрежимой малости числа возбужденных центров свечения по сравнению с общим их количеством, но еще не является сильным в смысле создания инверсной заселенности. Было установлено [1-3], что длительность и квантовый выход люминесценции падают с увеличением интенсивности возбуждения, а кинетика затухания становится неэкспоненциальной, что может быть объяснено на основе модели, предполагающей встречу мигрирующих возбуждений на одном центре и безызлучательную диссипацию одного из возбуждений. Нами исследована зависимость люминесцентно-кинетических свойств $K_3[UO_2F_5]$ от плотности мощности возбуждения (ПМВ).

Результаты и обсуждение

Спектры и кинетика затухания люминесценции исследовались при возбуждении излучением азотного лазера в диапазоне ПМВ от 50 Вт/мм² до 5 кВт/мм²; экспериментальные данные подвергали нелинейной аппроксимации методом последовательных приближений по алгоритму Левенберга-Марквардта в предположении различных моделей затухания, приводящим к более точным, по сравнению с линейной аппроксимацией методом наименьших квадратов, результатам.

Спектры люминесценции $K_3[UO_2F_5]$ при различной плотности мощности возбуждения показаны на рис. 1. При повышении мощности возбуждающего излучения увеличивается амплитуда чисто электронного перехода и его первого колебательного повторения, распределение интенсивности остальных полос сохраняется. Распределение интенсивностей колебательных повторений 00-перехода не соответствует уравнению

$$\frac{I_n}{I_1} = e^{-\rho P^n} / n!$$

даже при малой плотности мощности возбуждения, а при ее повышении это несоответствие увеличивается, что свидетельствует о значительной степени неадиабатичности системы.

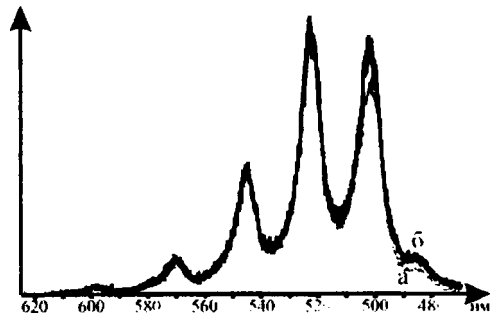


Рис. 1 – Спектры люминесценции $K_3[UO_2F_5]$:
а – ПМВ=1 Вт/мм², б – ПМВ=3 кВт/мм²

Динамика кинетической кривой люминесценции с увеличением ПМВ показана на рис. 2. При возбуждении излучением малой ПМВ кинетическая кривая с высокой точностью описывается моноэкспоненциальным законом, с повышением же ПМВ увеличивается крутизна спада интенсивности и экспериментальная кривая не может быть описана моноэкспоненциальным законом.

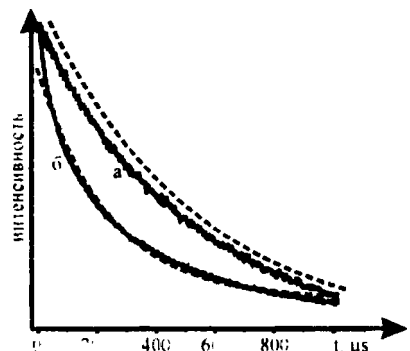


Рис. 2 – Кривые затухания люминесценции $K_3[UO_2F_5]$:
а – мощность возбуждающего импульса 50 Вт/мм²;
б – мощность возбуждающего импульса 5 кВт/мм²
пунктиром изображена моноэкспоненциальная кривая

Экспериментально полученная при такой аппроксимации величина длительности возбужденного состояния убывает от 544 мкс до 240 мкс при

повышении мощности возбуждения до половины номинальной, после чего остается практически постоянной. Установлено, что кинетика затухания пентафтороуранилата калия при любой ПМВ и на любой стадии затухания с высокой точностью описывается биэкспоненциальной кривой типа

$$I = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$$

где τ_1 и τ_2 – времена жизни соответствующих состояний, а A_1 и A_2 – коэффициенты, характеризующие вклад каждой экспоненты в результирующую кривую. Установлено, что суммарная экспонента характеризуется наличием двух компонент со временами затухания порядка $t_1=60$ мкс и $t_2=370$ мкс, величины которых с увеличением интенсивности возбуждающего излучения остаются постоянными в пределах погрешности эксперимента, но вклады компонент перераспределяются в сторону увеличения доли быстротекущего процесса (рис. 3).

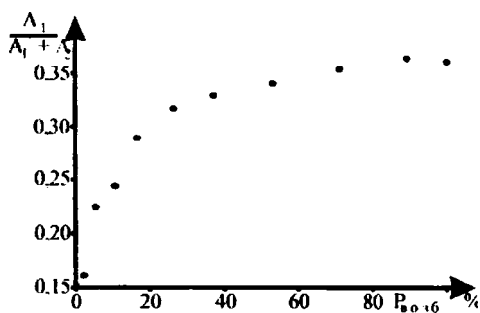
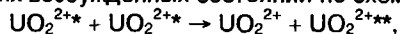


Рис. 3 – зависимость доли быстро затухающей компоненты от плотности мощности возбуждения

Такая динамика спектрально-люминесцентных свойств согласуется с предположением авторов [1-3] об аккумуляции энергии двух возбуждений на одном центре, однако свидетельствует об ином механизме преобразования: аккумуляция возбуждений имеет характер не тушения, а генерации новых функционально и структурно отличающихся центров, процесс возникновения которых и участие в преобразовании энергии можно описать следующей схемой. Поглощение коротковолнового излучения повышенной мощности переводит значительное количество ураниловых комплексов в нижнее возбужденное состояние, время жизни которого велико и соответствует медленно затухающей экспоненте кинетической кривой. Миграция возбуждения по подсистеме ураниловых ионов приводит к аккумуляции возбуждений на одном ионе, как способу расселения нижнего возбужденного состояния, заполнение которого при повышенной мощности возбуждения

значительно, за счет переходов в одно из выше-лежащих возбужденных состояний по схеме:



где один ураниловый ион является донором энергии и приобретает таким образом дополнительный канал безызлучательного стока возбуждения. Ионы, выступившие в качестве акцепторов, претерпевают быструю безызлучательную диссипацию второго возбуждения при взаимодействии с колебательными степенями свободы уранилового комплекса и локальными колебаниями кристалла, что приводит к искажению симметрии координационного окружения (можно вспомнить и возрастание неадиабатичности распределения интенсивности в спектре люминесценции по сравнению с распределением для гармонического осциллятора). Таким образом, оптические центры донорной подсистемы не участвуют в излучательных процессах, а акцепторные центры за счет безызлучательного преобразования одного возбуждения приобретают искажения координационного окружения, приводящие к возникновению двух типов центров. Быстро затухающая компонента кинетической кривой соответствует свечению центров, возникших в результате аккумуляции и преобразования энергии двух возбуждений, медленно затухающая – мономолекулярному свечению стационарных центров. Наблюдающаяся динамика спектрально-люминесцентных параметров при повышении мощности возбуждения может быть объяснена соответствующим возрастанием роли бимолекулярных центров.

Закключение

Таким образом, при повышенной плотности мощности возбуждения происходит аккумуляция нескольких возбуждений в пределах одного оптического центра с последующим безызлучательным переходом в нижнее возбужденное состояние. Это обусловлено вибранными взаимодействиями в группе нижних возбужденных состояний уранилового комплекса и приводит к изменению свойств активного центра. Сокращение длительности свечения и трансформация люминесценции отражают возрастание доли центров, возникших вследствие аккумуляции возбуждений, в преобразовании энергии.

Список литературы

1. Толстой Н.А., Абрамов А.П. Оптика и спектроскопия.-1966.-Т. 21.- С.171.
2. Толстой Н.А., Абрамов А.П. Оптика и спектроскопия.-1966.-Т.20.- С.496.
3. Толстой Н.А., Абрамов А.П. Оптика и спектроскопия.-1967.-Т.22.- С.501.

LUMINESCENCE OF $K_3[UO_2 F_5]$ AT HEIGHTENED POWER DENSITY OF OPTICAL EXCITATION

I.V.Barsukov¹⁾, A.A.Minenko¹⁾, S.D.Umrey'ko²⁾

¹⁾F. Skoryna Gomel State University; 246019 Gomel, Sovetskaya st, 104; E-mail: drboyd@mail.ru

²⁾National research center of monitoring of ozone; 220064 Minsk, Kurchatova st, 7; Tel.: 278-47-00

The spectra and kinetics of crystals $K_3[UO_2 F_5]$ luminescence at a heightened power density of excitation have been investigated. It is shown, that there is an accumulation of several excitations within the one active center and subsequent nonradiative transitions in the lower excited state. It is conditioned by vibronic interactions within the group of lower excited states of uranyl complex and induces the change of properties of active center. Reduction of luminescence lifetime and spectrum transformation show the increasing of a fraction of the centers, which have arisen owing to accumulation of excitations, in energy transformation.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОР В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ НИКЕЛЯ ПРИ НАНОСЕКУНДНОМ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

В.К.Гончаров¹⁾, М.И.Маркевич²⁾, А.Н.Малышко²⁾, С.А.Петров¹⁾, М.В.Пузырев¹⁾, А.М.Чапланов²⁾

¹⁾НИУ.Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ, Курчатова, 7, г. Минск, 220064, Беларусь, тел. +375-17-2775644, e-mail: puzyrev@bsu.by

²⁾Институт электроники НАН Б, Логойский тракт, 22, г. Минск, 220090, Беларусь, тел. +375-17-2813332, email: chap@inel.bas-net.by

В работе представлены результаты исследования структуры тонких пленок никеля, подвергнутых воздействию лазерных импульсов наносекундной длительности при плотностях мощности до порога плавления. Показано, что в них происходит не только процесс собирательной рекристаллизации, но и образование пор внутри зеренной структуры.

Введение

В настоящее время весьма широко проводятся научные исследования процессов, протекающих в тонких металлических пленках и поверхностных слоях под действием импульсного лазерного воздействия в связи с широким использованием импульсных высокоэнергетических методов обработки в технологических процессах микро и нанoeлектроники и машиностроении. Поэтому актуально изучение процессов рекристаллизации, перераспределения дефектов кристаллической решетки при взаимодействии лазерного излучения с веществом в наносекундном диапазоне.

Целью настоящей работы являлось исследование структурных изменений в тонких пленках никеля при импульсном лазерном воздействии наносекундной длительности и плотностях мощности ниже порога их плавления.

Основная часть

Тонкие пленки Ni, полученные термическим осаждением в вакууме на аморфную или поликристаллическую подложку, большей частью имеют поликристаллическую структуру [1-3]. Кристаллизация тонких пленок протекает в условиях значительного пересыщения и переохлаждения, что способствует образованию большого количества дефектов кристаллической решетки [4-7]. Осажденные пленки обладают высокой свободной энергией и находятся в термодинамически неравновесном состоянии. При осаждении в условиях значительного переохлаждения, когда температура подложки менее 1/3 температуры плавления наносимого материала, в пленке образуется значительное количество вакансий. Их концентрация существенно превышает равновесную концентрацию при температуре осаждения и может достигать значений 0.01-1ат.% [4,6]. Следовательно, структура таких пленок нестабильна, как нестабильны и их физические свойства.

При увеличении температуры пленка уменьшает свою свободную энергию в результате перераспределения дефектов решетки и уменьшения их концентрации.

Пленки никеля получали методом термического испарения в вакууме и осаждением на скол монокристаллического хлористого натрия (001)-ориентации. Толщина их составляла 0,2 мкм. Затем пленки помещали на медную сеточку, закрепляли в держателе и подвергали лазерному воздействию. В экспериментах использовался лазер на основе стекла, активированного неодимом:

длина волны 1,06 мкм и длительность импульса 30 нс. Лазер, работающий в режиме модулированной добротности, обеспечивал энергию в импульсе до 20 Дж. Модуляция добротности производилась вращением призмы полного внутреннего отражения, которая использовалась в качестве "глухого" зеркала. Воздействие на образцы производилось в вакууме с давлением остаточных газов 1×10^{-5} Торг.

После импульсной обработки лазерным пучком пленки никеля исследовали на трансмиссионном электронном микроскопе YEM-200CX.

В основу модели, описывающей процесс нагрева и охлаждения системы пленка-подложка при импульсном лазерном воздействии, положены следующие допущения:

- поскольку размер фокусировки лазерного пятна в поперечной к лучу плоскости много больше характерной длины распространения тепла за время действия импульса, задача может решаться как одномерная; тепловой контакт пленки с подложкой считаем идеальным, что соответствует идеальной адгезии пленки к подложке; перед лазерной обработкой температура постоянна по всему объему системы пленка-подложка и составляет T_0 , выделение тепла происходит только в приповерхностном слое, объектом нагрева является тело ограниченных размеров, световой импульс имеет прямоугольную форму по времени, учитывается теплообмен с окружающей средой, распространение тепла в системе пленка-подложка происходит на основании закономерностей нестационарной теплопроводности.

При этих допущениях математическая модель переноса тепла для системы металлическая пленка-подложка под действием импульсного лазерного излучения может быть представлена нестационарным квазилинейным уравнением теплопроводности в неоднородной среде и распределенным источником тепла за счет поглощения излучения:

$$\rho(z)c_p(z) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda(z) \frac{\partial T}{\partial z} \right) + N(t)q(z)$$

$$q(z) = AEk \exp(-kz), \quad z < z_1;$$

$$q(z) = 0, \quad z \geq z_1.$$

$$N(t) = \begin{cases} 1, & t \leq \tau; \\ 0, & t > \tau. \end{cases}$$

Граничные условия.

$$\left[\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right]_{z=0} = \sigma \varepsilon (T^4 - T_0^4),$$

$$\left[-\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right]_{z=l} = \sigma \varepsilon (T^4 - T_0^4).$$

Начальное условие: $T = T_0$, при $t = 0$, где A - поглощательная способность, z - продольная координата, T - температура, t - время, k - коэффициент поглощения, z_1 - координата, соответствующая толщине пленки, C_p - теплоемкость, λ - теплопроводность, ρ - плотность, l - толщина пленки и подложки, σ - постоянная Стефана-Больцмана, T_0 - температура окружающего воздуха, E - плотность мощности излучения, τ - продолжительность лазерного импульса.

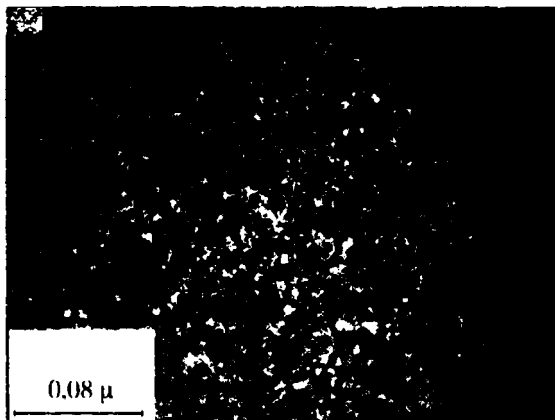


Рис. 1. Исходная структура пленки никеля при $T_{0c} = 20^\circ\text{C}$

Максимальная расчетная температура на поверхности пленки никеля при плотности мощности $7 \cdot 10^6$ Вт/см² и длительности импульса 30 нс составляет 1020°C .

Осажденные пленки никеля являются мелкодисперсными, поликристаллическими, средний размер зерна составляет 15 нм (рис.1). При импульсном лазерном воздействии наносекундной длительности в пленках протекают процессы рекристаллизации, приводящие к росту зерен. В зависимости от температуры в области импульсного лазерного воздействия средний размер зерна составляет 80-200 нм (рис.2). Зерна являются столбчатыми и имеют равновесную форму. В объеме зерен находятся высокая концентрация вакансионных пор, которые образовались в процессе остывания пленки (рис.2). При быстром

охлаждении пленки, когда скорость охлаждения составляет не менее 10^6 К/с вакансии не успевают выйти на стоки, которыми являются границы зерен и поверхность пленки и собираются в поливакансионные поры в объеме зерна. Следует отметить, что в процессе лазерной обработки в миллисекундном диапазоне, образующиеся поры

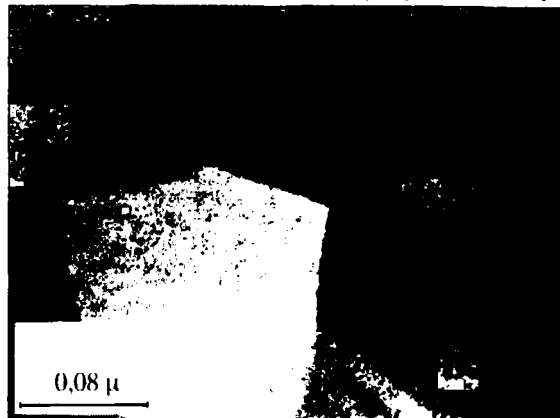


Рис.2. Структура пленки никеля после лазерной обработки: длительность импульса 30 нс и плотность мощности $7 \cdot 10^6$ Вт/см².

имеют огранку, которая определяется кристаллографической ориентацией зерна и расположены, в основном, по границам зерен.

Заключение

В процессе импульсного лазерного воздействия наносекундной длительности и плотностях мощности до порога плавления в пленках никеля с исходной высокой неравновесной концентрацией вакансий (10^{-7} - 10^{-3} отн. ед.) происходит не только процесс собирательной рекристаллизации, но и образование пор внутри зеренной структуры.

Список литературы

1. Маркевич М.И., Чапланов А.М. // *Металлофизика*. - 1985. - Т. 7, № 3. - С.100.
2. Маркевич М.И., Чапланов А.М. // *Изв. АН СССР. Сер. Металлы*. - 1986. - № 1. - С.149.
3. Маркевич М.И., Чапланов А.М. // *Физика металлов и металловедение*. - 1986. - Т. 62, № 1. - С. 21.
4. Маркевич М.И. // *Неорганические материалы*. - 2000. - Т.36, № 7. - С. 825.
5. Markevich M.I., Tochitsky E.I., Chaplanov A.M. // *Thin Solid Films*. - 1989. - Vol. 168. - P. 363.
6. Маркевич М.И., Чапланов А.М. // *Физика и химия обработки материалов*. - 2002. - № 4. - С. 90.
7. Чапланов А.М., Маркевич М.И. // *Неорганические материалы*. - 2003. - Т. 39, № 3. - С. 1.

FORMATION OF PORES IN THIN NICKEL FILMS UNDER NANOSECOND LASER ACTION

V.K.Goncharov¹⁾, M.I.Markevich²⁾, A.N.Malyshko²⁾, S.A.Petrov¹⁾, M.V.Puzyrou¹⁾, A.M.Chaplanov²⁾

¹⁾A. N. Sevchenko Scientific-Research Institute of Applied Physics Problems, Kurchatov str. 7, Minsk 220064, tel. +375-17-2775644, email: puzyrev@bsu.by

²⁾Institute of Electronics NAN of Republic of Belarus, Logoyski trakt 22, Minsk 220090, tel. +375-17-2813332, email: chap@inel.bas-net.by

Results of an investigation of the Ni thin films structure after a laser action by nanosecond laser pulses on them with the density of the radiation less than the threshold of melting are presented in this article. It is shown that not only process of recrystallization but also a formation of the pores inside the grain structure occurs in the Ni films.

ДИФфуЗИЯ, ИНИЦИИРОВАННАЯ ОПТИЧЕСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ, И ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РЕШЕТОК В ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЯХ

Ю.В.Грицай, Д.Н.Мармыш, В.В.Могильный

Белорусский государственный университет, кафедра физической оптики
пр. Ф. Скорины, 4, Минск, 220050, Беларусь, тел. (017)2066425, mogilny@bsu.by

Исследованы особенности протекания иницированной светом диффузии в стеклообразных полимерных слоях. Диффузия является следствием фотоприсоединения молекул к макромолекулам полимера и приводит к постэкспозиционному усилению фазовых голографических решеток. При изучении динамики решеток в слоях фенантренион-полиметилметакрилат обнаружено нетривиальное появление второго и более высоких порядков дифракции. Исследованы скорость и коэффициент усиления решеток в зависимости от условий экспонирования. Предложен новый материал на основе ксантона в полиметилметакрилате. Показана возможность иницирования в нем диффузии светом ближнего УФ диапазона. Исследована динамика фазовых решеток в условиях диффузии, продемонстрирован коэффициент усиления >30 и амплитуда модуляции показателя преломления $4 \cdot 10^{-3}$.

Введение

Взаимодействие оптических излучений с твердыми полимерными слоями приводит к фотохимическим превращениям, которые могут иницировать постэкспозиционные процессы (поверхностное рельефообразование, диффузию и др.) [1]. Особый интерес вызывает фотоиндуцированная диффузия, поскольку, с одной стороны, ее изучение дает ценную информацию о строении и свойствах полимерного материала, с другой – делает возможными практически перспективные применения. Так, хорошо известен фазовый голографический материал на основе фенантрениона (ФХ), в котором диффузия молекул ФХ иницируется фотоприсоединением продуктов ФХ к полимерной матрице [2] и приводит к значительному постэкспозиционному усилению записанных фазовых голографических решеток (ФГР). Материалы этого типа находят применение при изготовлении элементов голограммной оптики. В то же время, процессы иницирования и протекания диффузии в таких материалах до конца не изучены, а сами материалы имеют ряд естественных ограничений (область спектральной чувствительности ограничивается диапазоном 450-550-нм, коэффициент усиления недостаточен для некоторых применений). Целью настоящей работы является дальнейшее изучение особенностей динамики фазовых голограмм, вызванной фотоиндуцированной диффузией в материалах ФХ-полиметилметакрилат (ПММА), и расширение круга материалов такого типа для перевода области чувствительности в ближний УФ диапазон и повышения коэффициента усиления.

Диффузия и динамика фазовых решеток

Диффузию в оптических материалах можно контролировать по изменению показателя преломления, которое является следствием изменения локальной концентрации диффузанта. Для контроля диффузии использовали дифракцию луча He-Ne лазера на фазовых решетках, записанных голографическим методом (ФХ) или контактным экспонированием через маску (ксантон). Слежение велось за изменением дифракционной эффективности (ДЭ) записанных решеток, которая однозначно определяется амплитудой модуляции показателя преломления Δn [3]. Процессы,

протекающие в материалах типа ФХ-полимер можно схематично представить следующим образом. При записи ФГР создается синфазное световому полю синусоидальное распределение фотопродукта с амплитудной модуляцией концентрации Δc_p и противофазное распределение не прореагировавшего светочувствительного вещества. Если считать, что весь фотопродукт присоединяется к макромолекулам полимерной матрицы, то в результате диффузии исходного светочувствительного вещества в слое восстановится его однородное распределение при сохранении модуляции Δc_p [2]. Согласно формуле Лоренц-Лоренца после окончания процесса диффузии будем иметь

$$\Delta n_c = \frac{(n^2 + 2)^2 \Delta c_p R_p}{6n} \quad (1)$$

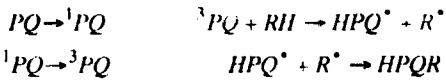
где n – средний показатель преломления, R_p – молярная рефракция фотопродукта. Коэффициент усиления по амплитуде модуляции показателя преломления будет равен

$$M \equiv \frac{|\Delta n_c|}{|\Delta n_0|} = \frac{R_p}{|R_p - R_s|} \quad (2)$$

где Δn_0 – величина Δn после прекращения экспонирования, R_s – молярная рефракция фотопродукта. Для практических применений важна как можно большая величина Δn_e , позволяющая достигать высоких ДЭ, а также большой коэффициент M , дающий возможность прекращать запись при невысоких ДЭ и избегать искажений при записи объемных ФГР. Из (1), (2) видно, что Δn_e ограничивается молярной рефракцией фотопродукта и достижимой амплитудой модуляции его концентрации, при этом коэффициент усиления тем больше, чем меньше разница в рефракциях исходного вещества и фотопродукта. Для фотопродукта ФХ величина R_p , оцененная по рефракциям связей, равна 64.6, а $R_p - R_s = 4.3 \text{ см}^3/\text{моль}$, что не позволяет получать M больше 15. Величина Δc_p ограничивается исходной концентрацией светочувствительного вещества c_s . Для ФХ в полимерах величина c_s лимитируется кристаллизацией и не превышает $5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/\text{см}^3$.

Материал на основе ФХ в ПММА

Присоединение молекул ФХ к полимерной матрице описывается следующей общей схемой:



где 1PQ и 3PQ – ФХ в синглетном и триплетном состояниях; HPQ^{\bullet} – семихиноновый радикал; RH – донор водорода, в качестве которого выступают звенья макромолекул.

Образцы для записи голограмм готовили методом полива на стеклянную подложку жидкого раствора ПММА и ФХ в органическом растворителе с последующей сушкой при температуре 100°C в течении 20 часов. Запись голографических решеток проводилось излучением Ag лазера ($\lambda=514,5$ нм) по симметричной схеме в попутных пучках. Зондирование в процессе записи и в постэкспозиционный период осуществлялось излучением He-Ne лазера ($\lambda=633$ нм), которое образцы не поглощают. Величина Δl рассчитывалась из формулы для ДЭ [3].

В процессе записи ФГР были обнаружены порядки дифракции выше первого, соответствующие решеткам с кратными частотами, что свидетельствует об отклонении профиля показателя преломления от синусоидального, задаваемого интерференционной картиной. На рис.1 представлены зависимости ДЭ первого и второго порядков дифракции от времени записи ФГР. Появление второго порядка происходит на начальном участке роста первого, при этом фотопревращение ФХ в максимумах интерференционной картины не превышает 5 %, поэтому искажение решетки вряд ли может быть вызвано расходом ФХ в пучностях интерференционной картины. В постэкспозиционный период образцы с записанными ФГР подвергались термическому отжигу при температуре 80°C.

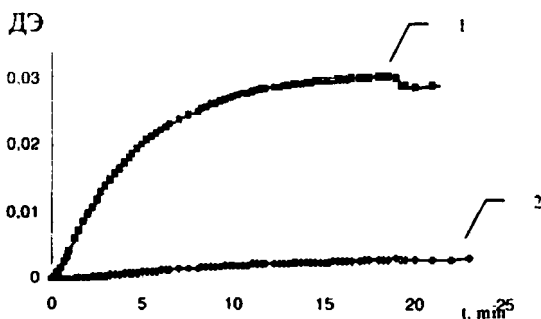


Рис. 1. Кинетики ДЭ для первого (1) и второго (2) порядков при экспонировании. Содержание ФХ 4 мол.%, толщина слоя 85 мкм, основной период 1.65 мкм

На рис.2 представлены зависимости относительной величины $\Delta l_r = \Delta l / \Delta l_{max}$ от времени постэкспозиционного отжига для решеток с различной экспозицией. В процессе отжига Δl_r увеличивалась до достижения максимального значения. Скорость усиления была больше для решеток с меньшей экспозицией. После достижения максимального значения Δl_r уменьшалась со скоростью значительно меньшей скорости усиления. Степень уменьшения тем больше, чем меньше

экспозиция решетки. На рис.3 представлена зависимость M решеток от времени их записи. Коэффициент усиления монотонно уменьшался с увеличением экспозиции.

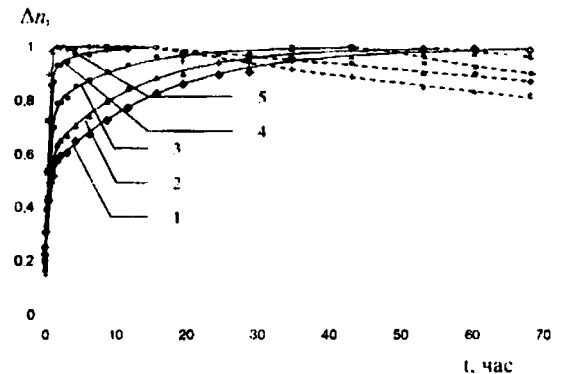


Рис. 2. Зависимость Δl_r от времени прогрева при 80 °С. Запись в течение 90 (1), 70 (2), 35 (3), 20 (4), 10 (5) с.

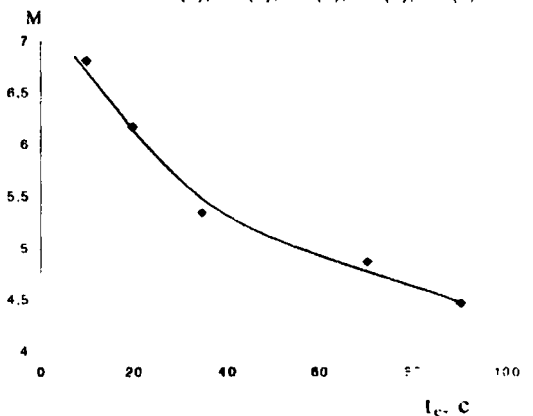


Рис. 3. Зависимость M от времени записи. Содержание ФХ 3 мол.%, период 2 мкм.

Новый материал: ксантон в ПММА

В качестве альтернативы фенантренину мы использовали ксантон (КС). Такой выбор обусловлен, во-первых, возможностью фотоприсоединения ксантона к полимерной матрице вследствие его восстановления при фотовоздействии [4]. Во-вторых, оцененные значения молярной рефракции фотопродукта КС и ее изменения при фотореакции равны $R_p=54.65$, $R_p-R_s=0.5$ см³/моль, что позволяет рассчитывать на значительно больший коэффициент усиления по сравнению с ФХ при сравнимой конечной ДЭ. В-третьих, КС можно ввести в полимерную матрицу в концентрации до 10⁻³ моль/см³, что значительно больше предельной концентрации ФХ при тех же условиях. Область спектральной чувствительности материалов, содержащих КС, лежит в ближнем УФ диапазоне (слои толщиной около 100 мкм имеют подходящую оптическую плотность 0.1-0.2 при экспонировании распространенными источниками с длиной волны 355 нм).

Нами исследовались слои ПММА толщиной 20-50 мкм, содержащие 5-6 % мол. КС. Слои готовились аналогично слоям с ФХ, в ряде случаев для исключения рельефообразования на образцы припрессовывались при повышенной температуре покровные слои. Для исследования диффузии следили с помощью He-Ne лазера за ди-

намикой ДЭ решеток с периодами 20-80 мкм, записанных светом с длиной волны 365 нм.

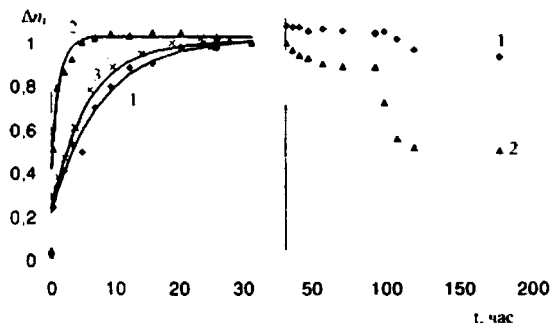


Рис. 4. Зависимость Δn_r от времени при прогреве с $T=80$ (0-32 ч), 100 (32-100 ч), 110°C (100-200 ч). Прогрев при 110°C проводился после однородного экспонирования образцов. Период 80 (1, 3), 30 (2) мкм. Образец с покровным слоем (3) и без него (1, 2).

Зависимости Δn_r от времени приведены на рис. 4. Непосредственно после экспонирования фазовые решетки практически отсутствуют ($\Delta n < 0.001$, $\Delta n_0 < 1.3 \cdot 10^{-3}$), что соответствует оценке для величины $|R_s - R_p|$. Однако прогрев при повышенных температурах приводит к значительному увеличению η . В слоях толщиной 50 мкм после усиления достигнуты амплитуды модуляции $\Delta n_e = 4 \cdot 10^{-3}$ (коэффициент усиления $M > 30$), что достаточно для формирования голографических решеток с близкой к предельной ДЭ. Кривые нарастания Δn_r хорошо аппроксимируются зависимостью вида

$$\Delta n_r = a_1 - a_2 \exp(-\gamma t), \quad (3)$$

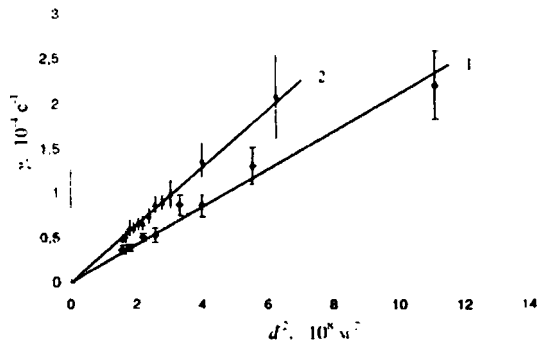


Рис. 5. Зависимость γ от d^2 для слоев с покровным слоем (2) и без него (1).

которая следует из решения диффузионного уравнения для начального синусоидального распределения диффундирующего компонента (не-

присоединенного КС). Кроме того, для диффузионного процесса характерной является зависимость γ от периода решетки d

$$\gamma = 4\pi^2 D d^{-2}, \quad (4)$$

где D – коэффициент диффузии.

Такая зависимость была обнаружена (рис. 5), что является веским доводом в пользу диффузионного механизма усиления. Вычисленный согласно (4) коэффициент диффузии при 80°C равен $2.5 \cdot 10^{-14}$ и $1.8 \cdot 10^{-14}$ м²/с для образцов с покровным слоем и без него, соответственно. Также в пользу диффузионного механизма свидетельствует сохранение ДЭ усиленных решеток после однородного экспонирования некогерентным светом. Кроме диффузионного, имеется еще один быстрый (характерное время < 20 мин) процесс усиления, зависящий от периода. Вклад его можно характеризовать величиной $a_1 - a_2$, которая увеличивается от 0.2 до 0.4 с уменьшением периода от 80 до 30 мкм. Примерно такое же уменьшение Δn_r наблюдалось после однородного экспонирования и высокотемпературного прогрева (рис. 4). Такое поведение может быть следствием изменения плотности при образовании «физической» сетки вследствие фотоприсоединения КС и ее последующего разрушения.

Заключение

Диффузия в материале ФХ-ПММА, инициированная присоединением светочувствительных молекул к полимерной матрице под действием видимого света, приводит к значительному (до восьми крат) усилению фазовых голографических решеток. Скорость и коэффициент усиления зависит от условий экспонирования. В новом материале КС-ПММА, диффузия в котором инициируется УФ облучением, возможно еще более существенное (тридцатикратное) усиление фазовых решеток. Процесс усиления не является чисто диффузионным, а вклад диффузионной составляющей зависит от периода решетки.

Список литературы

1. *Могильный В.В.* Фотоиндуцированные преобразования структуры и оптических свойств неупорядоченных полимерных сред: Дис. ... д-ра ф.-м. н. Мн, 1998. 298 с.
2. *Вениаминов А.В., Гончаров В.Ф., Попов А.П.* // Опт. и спектр. – 1991. – Т. 70. – № 4. – С.864.
3. *Шварц К.К.* Физика оптической записи в диэлектриках и полупроводниках. Рига: Зинатне, 1986. 232 с.
4. *Станкевич А.И., Могильный В.В.* // Вестник БГУ, сер. 1. – 2003. – № 3. – С.17.

DIFFUSION INITIATED BY AN OPTICAL IRRADIATION AND TRANSFORMATIONS OF PHASE GRATINGS IN SOLID POLYMER LAYERS

Yuri Gritsai, Dzianis Marmysh, Uladzimir Mahiiny

Belarusian State University, physical optics department, F. Scoriny av., 4, Minsk, 220050, Belarus
Phone +375 17.2066425, mogilny@bsu.by

The features of a photoinduced diffusion in glassy polymer layers are investigated. The diffusion is a consequence of small molecules photoaddition to macromolecules of polymer and results in post-exposure amplification of phase holographic gratings. When studying the dynamics of gratings in phenanthrenquinone-poly(methylmethacrylate) layers the nontrivial appearance of second and higher diffraction orders has been revealed. Amplification rate and gain of the gratings are investigated depending on exposure conditions. The new material based on xanthone in poly(methylmethacrylate) is proposed. The capability of diffusion initiation under near UV irradiation is demonstrated. Dynamics of phase gratings caused by the diffusion is investigated. The amplification factor > 30 and refractive index modulation amplitude of $4 \cdot 10^{-3}$ are demonstrated.

РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОЕ УСИЛЕНИЕ СВЕТОРАССЕЯНИЯ В КОМПОЗИТНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ

В.В.Грушевский¹⁾, Н.Н.Дорожкин¹⁾, А.И.Драпеза¹⁾, Г.В.Крылова¹⁾, В.М.Паркун²⁾, М.В.Паркун¹⁾,
М.А.Сенюк¹⁾

¹⁾Белгосуниверситет, пр. Скорины, 4, г. Минск, Беларусь, 220050, e-mail: grushevskaja@bsu.by

²⁾БГУИР, ул. Бровки, 6, г. Минск, Беларусь, 220027

Рассмотрено воздействие слабых и сильных электромагнитных полей на структуру и оптические свойства наноструктурированных тонких пленок Лэнгмюра – Блоджетт (ЛБ). Показано, что в сильных полях наноструктурированные ЛБ-монослои характеризуются спин-зависимой поляризацией и рассеянием электронов на токах мультипольно возбуждаемых атомов.

Введение

Как известно [1], процесс рассеяния электромагнитного излучения наноструктурами является когерентным. Для объяснения этого квантоворазмерного эффекта нами было проведено моделирование таких систем пониженной размерности, как графен (двумерный графит), графеновых композитов с интеркалированными атомами переходных металлов и показано, что устойчивость таких структур обусловлена особенностями взаимодействий для спин-поляризованных электронных состояний [2,3]. Можно предположить, что возникающая при этом динамическая неустойчивость структуры в интенсивных энергетических потоках приводит к экранированию излучения электронами монослоя. Цель данной работы – изучение динамической неустойчивости наноструктур и радиационно-стимулированного усиления светорассеяния в композитных наноструктурах с тонкими ЛБ-пленками.

Экспериментальная часть

Термодинамические исследования показали, что формирование ЛБ-монослоя стеариновой кислоты на субфазе с $Fe(NO_3)_3$ при $pH=3.41$, $T=18^\circ C$ дает посадочную площадку приблизительно 12Å^2 . Это соответствует размерам карбоксильной группы и значительно меньше посадочной площадки ($20,6\text{Å}^2$), приходящейся на молекулу стеариновой кислоты в монослое, который формируют на поверхности дистиллированной воды. Процесс получения пленок в жидкокристаллическом состоянии, о чем свидетельствует плато на изотерме (рис. 1), является равновесным при малой скорости поджатия $1,89 \cdot 10^{12} \text{Å}^2/\text{с}$. При увеличении скорости поджатия до $2,52 \cdot 10^{12} \text{Å}^2/\text{с}$ молекулы стеариновой кислоты все еще остаются вблизи положения равновесия, поскольку площадь S , приходящаяся на одну молекулу, увеличивается незначительно, и давление коллапса π_c несколько уменьшается. Если увеличить скорость поджатия до $5,68 \cdot 10^{12} \text{Å}^2/\text{с}$, то посадочная площадка резко возрастает ($15,4 \text{Å}^2$), так как молекулы не успевают выстраиваться. Исходя из этого, можно сделать вывод, что порядок в пленке нарушается. Об этом свидетельствует и низкое значение давления коллапса ($38,3 \text{ мН/м}$). В дальнейшем, при больших скоростях процесс формирования структуры становится нелинейным, и система находится далеко от положения равновесия. При этом эксперимент вы-

явил возникновение квазистационарных состояний, поскольку посадочная площадка S резко уменьшилась ($13,6\text{Å}^2$), а давление коллапса π_c возросло ($43,3 \text{ мН/м}$). При очень малых скоростях поджатия барьера пленка в состоянии слабо анизотропной жидкости находится, по-видимому, в термодинамическом равновесии.

Ориентация гидрофобных «хвостов» в потоке, имеющая место в жидком состоянии монослоя, приводит к формированию жидкокристаллического монослоя, более упорядоченного за счет уменьшения дефектов в расположении «хвостов». Это следует из уменьшения посадочной площадки с $21,12 \text{Å}^2$ до $20,26 \text{Å}^2$ при увеличении скорости поджатия от $1,89 \cdot 10^{12} \text{Å}^2/\text{с}$ до $2,52 \cdot 10^{12} \text{Å}^2/\text{с}$ для пленок стеариновой кислоты, формируемых при $pH=3,80$ $T=19^\circ C$ на субфазе с $Fe(NO_3)_3$ [4].

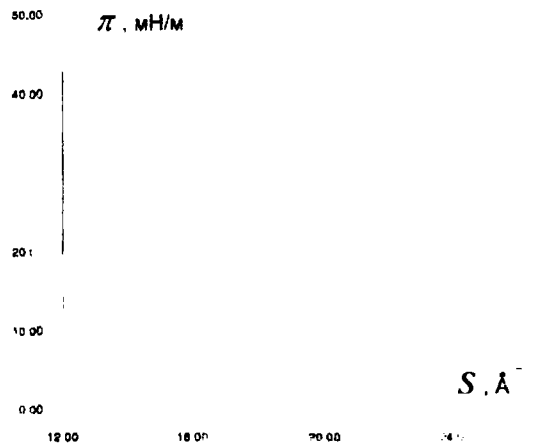


Рис. 1. $\pi - S$ - изотерма для $pH=3.70$; $T=19^\circ C$ при скоростях поджатия $5,67 \cdot 10^{12} \text{Å}^2/\text{с}$.

Радиационно-усиленное излучение. Высокоанизотропную ЛБ-пленку, сформированную на стадии кристаллического сжатия, наносили на подложку типа изображенной на рис.2, верхний слой которой представляет собой нанопористый оксид алюминия. Нанопористый оксид алюминия получали анодированием слоя алюминия, напыленного на танталовый подслои, расположенный на ситаловой подложке. ЛБ- пленки, формируемые при $pH=1.65$, $T=20^\circ C$ из 5 и 7 монослоев стеариновой кислоты с интеркалированными атомами металлов эрбия Er и железа Fe, значительно усиливают свечение подложки нанопорис-

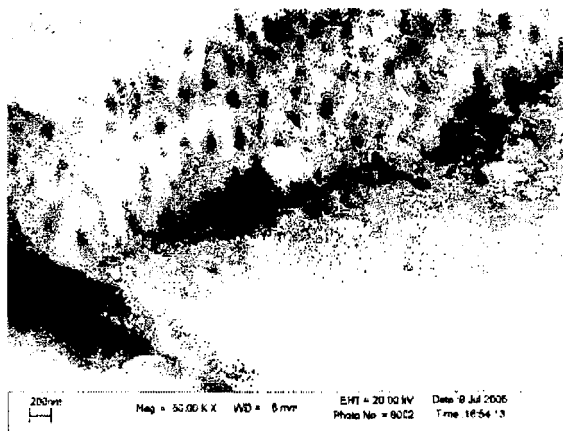


Рис. 2. Изображение скола нанопористого оксида алюминия с диаметром пор 110 нм.

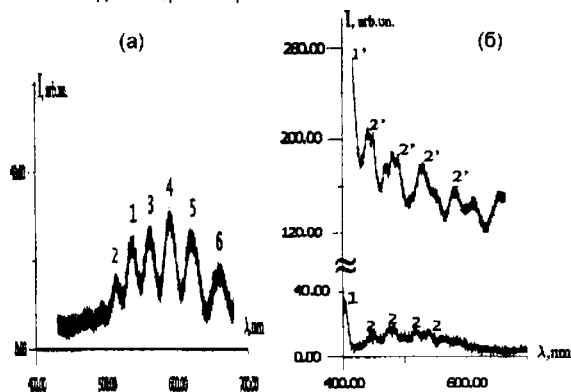


Рис.3. Зависимость интенсивности I флуоресценции от длины волны λ для образцов с оксидом алюминия с порами 100Å и 7-монослойной ЛБ-пленкой. (а) линия 1 является линией Fe, линия 2 – линия тантала, линии 3-6 – линии Eg; угол падения 60°; (б) линии 1,1' являются линиями оксида алюминия, а линии 2,2' – тантала для образца без и с ЛБ-пленкой с интеркалированными атомами Fe и Eg; угол падения 45°. Длины волны возбуждения 377нм.

того алюминия с диаметром пор порядка 100Å (рис.3). Явление усиления света тонкими ЛБ-монослоями предполагается оценить, основываясь на зонных расчетах и оценке величины поляризуемости ЛБ-монослоев в сильных электромагнитных полях [2,3]. Из рис.3а следует, что в сильном УФ-электромагнитном поле присутствует слабое сине-голубое излучение, интенсивные красно-желтые линии и слабая линия в зеленой части спектра.

ЭПР - исследования радиационно-стимулированных наноструктур. ЭПР-спектры ЛБ-монослоя из олигомера дитионил пиррола (ДТП) имеют широкую и узкую линии, которые являются линиями железа и углеродной полимерной матрицы с π -сопряжением, соответственно. Формирование монослоя происходит в сильном поле двойного электрически заряженного слоя посредством ионов Fe^{3+} , образующихся при растворении нитрата железа, что приводит к выстраиванию молекул ДТП вдоль ребер гексагональной решетки [5]. Высокоанизотропные монослои ДТП имеют синюю окраску, а в состоянии

изотропной жидкости они прозрачны. Это значит, что обменные взаимодействия в монослое делают 3 пятичленных кольца ДТП компланарными. При нанесении слоя на подложку происходит искажение его структуры, так как в ЭПР-сигнале не модифицированной ионными потоками тонкой ЛБ-пленки имеет место ЭПР-линия железа с g -фактором, приблизительно равным 2. После облучения ЛБ-пленки ионами бора B^+ с энергиями 30-35 кэВ в ее ЭПР-сигнале появляется спектральная линия, которая демонстрирует наличие трехвалентных ионов железа Fe^{3+} . Кроме того, ионная модификация приводит к изменению цвета пленки от синего к желтовато-коричневому, что свидетельствует об увеличении длины цепи сопряжения π - π углеродных связей. Облученная структура тонкой ЛБ-пленки усиливает излучение подложки гораздо значительнее по сравнению с не модифицированной пленкой.

Теоретическая часть

Для построения модели структуры ЛБ-пленки воспользуемся тем фактом, что УФ-спектры возбуждения систем с π -сопряжением сдвигаются в длинноволновую область с увеличением цепи π -сопряжения, а при его нарушении - в коротковолновую область [6]. Учтем, что Fe способен образовывать хелатные комплексы с N и S [6]. Тогда в случае слабого поля можно предложить модель ЛБ-монослоя, которая показана на рис. 4а. В согласии с выше приведенными ЭПР-данными, в этой модели широкая ЭПР-линия железа имеет g -фактор, равный двум. В сильном внешнем поле наблюдается светоиндуцированный эффект изменения структуры комплекса. Ранее нами было показано [2,3,7], что может иметь место спин-зависимая неустойчивость структуры. Такого рода динамическая неустойчивость определяется спин-зависимой диэлектрической поляризацией электронных состояний. Вследствие такого типа переходов обменное взаимодействие между электронами Fe и S изменяется. В связи с вышесказанным можно предложить модель ЛБ-монослоя в сильном поле, как показано на рис.4б. Узкий ЭПР-сигнал в первой и во второй моделях может обуславливать не спаренный электрон атома N.

Одним из следствий этой модели будет появление длинноволновой полосы в спектрах возбуждения полимерной матрицы, что связано с переносом заряда по цепи сопряжения при замене тройной связи $C=C$ на двойную $C=C$. Такое динамическое поведение монослоя в интенсивных электромагнитных полях означает, что при формировании монослоя возникает подобная высокоанизотропная структура. Действительно, формирование ЛБ-монослоя происходит в сильном поле двойного заряженного слоя. Следовательно, можно предположить, что монослой, находясь на поверхности субфазы, имеет структуру, которая показана на рис. 4б. Очевидно, что вероятность появления соединения железа $Fe(ДТП)_3$ возрастает под действием ионных пучков, благодаря образованию S-S – мостиков, способствующих установлению связи Fe-N. Это подтверждается

наличием в ЭПР-спектре облученных пленок линии Fe^{3+} , как было отмечено выше. Так как ЛБ-монослои с Ег, но без Fe, бесцветны, то при формировании монослоя дитионил пиррола трехвалентный атом Fe присоединяется к ДТП по атому N и двум атомам S. Причем, такого рода соединение происходит, скорее всего, при сопряжении только в пределах одного кольца ДТП, в отличие от сопряжения в пределах двух колец в первой модели и в пределах трех колец во второй модели.

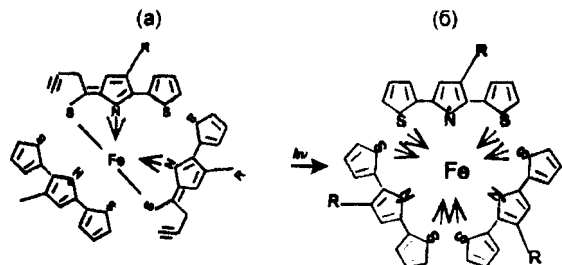


Рис. 4. Структура ЛБ-монослоя дитионил пиррола в слабом (а) и в сильном поле (б).

Поведение ЛБ-монослоя стеариновой кислоты в сильных и слабых полях можно описать моделями, аналогичными моделям, которые показаны на рис. 4, с той лишь разницей, что неспаренный электрон принадлежит атому кислорода O. Так как Fe имеет одну интенсивную линию вместо переходов $s \rightarrow p, d \rightarrow p$, то в сильном поле можно предложить модель ЛБ-монослоя, показанную на рис.5а. Образующий в сильных полях хелатный комплекс (рис.5а) молекул стеариновой кислоты с атомом Fe делает связи C=O компланарными, что дает слабую линию в зеленой области спектра (рис.3а). В слабом электромагнитном поле имеем структуру, изображенную на рис.5а. Поворот вокруг одинарной связи C – O нарушает компланарность связей C = O и, следовательно, изменяет специфическое взаимодействие парамагнитных ионов Fe через сопряженную органическую структуру. Это означает, что спектральная линия полимерной матрицы соединения на рис. 5б сдвинута в коротковолновую область. Для Ег в спектрах флуоресценции присутствуют разрешенные переходы типа: $s \rightarrow p, s \rightarrow f, d \rightarrow p, d \rightarrow f$.

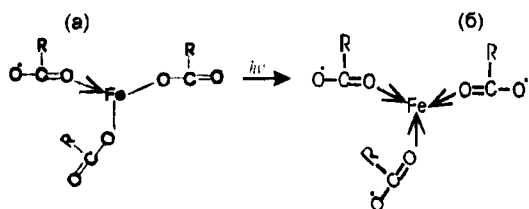


Рис. 5. Структура ЛБ-монослоя стеариновой кислоты в сильном (а) и в слабом поле (б).

Заключение

Для упрощенного варианта рассмотренной выше модели ЛБ-монослоя в сильном поле был выполнен расчет зонной структуры [2,3], согласно которому спин-поляризованные состояния d-электронов атомов Fe локализируются и слабо перекрываются с делокализованной электронной подсистемой атомов С. Локализация d-электронов приводит к возникновению устойчивой структуры с магнитным порядком. Атом железа, изолированный в нанопузырьке ЛБ-монослоя, имеет смешанное состояние s-, d-электронов, наблюдаемое как линия железа в спектре рис. 3а. Зонные расчеты действительно дают гибридизацию незанятых s-, d-состояний вблизи уровня Ферми [3]. Наблюдаемое явление усиления светорассеяния возможно обусловлено плазмонным резонансом, рассмотренным в [7].

Список литературы

1. Gaponenko S.V.. Optical properties of semiconductor nanocrystals. – UK: Cambridge, 1998.
2. Грушевская Г.В., Гурский Л.И., Комаров Л.И. // ФТТ. –1998.- Т.40, № 11.- С. 1990.
3. Dorozhkin N.N., et al. // Proc.SPIE.– 2004.-V.5509.- P.194.
4. Грушевский В.В., Крылова Г.В.. В кн.: Низкоразмерные системы: Физико-химия элементов и систем с низкоразмерным структурированием. Под редакцией С.А.Маскевича, В.Ф. Стельмаха, А.К. Федотова. Вып. 4. – Гродно: НИИ МИРТ УО "ГрГУ", 2005. – С. 30.
5. Anishchik, V.M. et al. // NPCS.– 2002. –V. 5, № 3.- С.228.
6. Дулов А.А., Слинкин А.А. Органические полупроводники. – М.: Наука, 1970. 128 с.
7. Гурский Л.И., Г.В. Грушевская Г.В.. // Доклады БГУИР - 2004.- № 2. - С. 173.

RADIATION-STIMULATED ENHANCE OF LIGHT SCATTERING IN COMPOSITE NANOSTRUCTURES

V.V.Hrushevsky¹, N.N.Dorozhkin¹, A.I.Drapeza¹, H.V.Krylova¹, V.M.Parkun², M.V.Parkun¹, M.A. Senyuk¹
¹Belarusian State University, 4 Fr. Skorina av., Minsk, Belarus 220050, e-mail: grushevskaja@bsu.by
²BSUI&R, 6 P. Brovka str., Minsk, Belarus 220027

An influence of weak and strong electromagnetic fields on nanostructured thin LB-films was investigated. It has been shown that in strong fields spin-dependent polarization and scattering on atom currents specify a dynamical behaviour of nanostructured LB-monolayers.

АВТОКОЛЕБАНИЯ ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПРИ ОПТИЧЕСКОМ ВОЗБУЖДЕНИИ В НАНОСТРУКТУРЕ Si/CaF₂ В ПОПЕРЕЧНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

А.Л.Данилюк

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
П.Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь,

Тел. +375 17.2398869. E-mail: danilyuk@nano-center.org

Теоретически рассмотрены низко- и высокочастотные автоколебания электронно-ядерной поляризации в наноструктуре Si/CaF₂ в поперечном магнитном поле H . Показано, что НЧ автоколебания устойчивы в области $H \sim 0$, а ВЧ – в области максимума кривой Ханле. Частота ВЧ колебаний составляет $10^8 - 10^9$ Гц, а их амплитуда достигает 50 % начальной спиновой поляризации электронов. Частота НЧ колебаний составляет 0,001-0,5 обратной величины продолжительности времени ядерной релаксации.

Введение

Изучение свойств ядерных спинов в наноструктурах при возбуждении электронной подсистемы актуально для таких областей, как нанoeлектроника и спинтроника [1-4]. Для этих целей из-за недостаточной чувствительности традиционных методов радиоспектроскопии используются оптические методы детектирования [3-5]. Деполяризация люминесценции в поперечном поле (эффект Ханле), а также в условиях ЭПР и ЯМР при наличии ядерной поляризации является неустойчивой [3-6]. Это ведет к колебаниям поляризации люминесценции, вносит погрешности в статические измерения и понижает их информативность. Поэтому исследование колебаний электронно-ядерной системы, обуславливающих колебания поляризации люминесценции в наноструктурах представляет собой актуальную задачу, как для интерпретации экспериментальных измерений, так и для разработки новых эффективных методов оптического детектирования ядерной спиновой системы в наноструктурах.

Целью данной работы является теоретический анализ колебаний электронно-ядерной поляризации при ее оптическом возбуждении в поперечном магнитном поле в периодической наноструктуре Si/CaF₂, не содержащей магнитных изотопов ²⁹Si и примесных центров.

Модель

Поляризация ядерных спинов фтора в объемных образцах CaF₂ обычно осуществляется путем насыщения сверхтонкого взаимодействия (СТВ) между парамагнитными центрами и ядрами ¹⁹F радиочастотным полем [7]. Применение наноструктуры Si/CaF₂ позволяет путем оптического или инжекционного возбуждения осуществлять поляризацию ядер фтора [2]. С другой стороны люминесценция структуры Si/CaF₂ (на длине 560-580 нм), возникающая за счет прямозонного перехода в нанокристаллитах (НК) кремния [3], обеспечивает возможность оптического детектирования электронно-ядерной системы.

Поляризация ядер при оптической ориентации электронов приводит к появлению зависящих от среднего спина электронов S компонент сверхтонкого поля. В свою очередь поле H_N , создаваемое спинами ядер на электронах существенно влияет на величину S . Эволюция среднего спина электронов приводит лишь к изменению величин

ны поля H_N . При этом ядерная поляризация не может прецессировать вокруг внешнего поля. Уравнение движения для мгновенного значения ядерного поля Φ имеет вид [8]:

$$d\Phi/dt = (-1/T_1)(\Phi - H_N), \quad (1)$$

где $H_N = h_N \langle I \rangle$ - стационарное значение поля ядер; T_1 - время продольной ядерной релаксации; $\langle I \rangle = \mu_I H (I + 1) / 3\Theta$ - среднее значение ядерного спина в стационарном состоянии [9]; I , μ_I - спин ядра и его магнитный момент; Θ - спиновая температура ядер [9]; h_N - максимальное значение ядерного поля.

Для определения S через Φ , используя уравнение Блоха, описывающее эффект Ханле в суммарном поле $H + \Phi$ [6], которое для наноструктуры Si/CaF₂ модифицируем в виде:

$$\frac{d\langle S \rangle}{dt} = \frac{S_{E0} - \langle S \rangle}{(G_0 + \tau_R^{-1})^{-1} \tau_{st}} + \gamma_S [\langle S \rangle \times (H + \Phi)], \quad (2)$$

где S_{E0} - средний спин возбуждаемых электронов в НК, содержащем электрон и дырку; G_0 - темп оптической генерации неравновесных носителей заряда в слое наноструктуры; τ_R - время излучательной рекомбинации; γ_S - гиромангнитное отношение для электронов; τ_{st} - время спиновой релаксации электрона в НК, содержащем электрон и дырку.

Магнитное поле, действующее на электронные спины со стороны ядер, найдем с помощью концепции спиновой температуры [9]. В результате получим:

$$\frac{d\Phi}{dt} = \frac{1}{T_1} \left(\Phi - h_N f \frac{(H + h_c \langle S \rangle) \langle S \rangle (H + h_c \langle S \rangle)}{(H + h_c \langle S \rangle)^2 + 3H^2} \right), \quad (3)$$

где H_L - локальное ядерное поле, обусловленное ядерными спин-спиновыми взаимодействиями; f - фактор утечки ядерной поляризации; h_c - максимальное значение поля ориентированных электронов на ядрах. После преобразования скалярных произведений векторов имеем:

$$\frac{d\Phi}{dt} = \frac{1}{T_1} \left(\Phi - h_N f \frac{(2h_c S^2) H + (H^2 + h_c^2 S^2) \langle S \rangle}{H^2 + h_c^2 S^2 + 3H^2} \right), \quad (4)$$

здесь $S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$, S_x , S_y , S_z - проекции вектора S на оси координат.

Если направлением поляризации ядер является ось z , то в поперечном внешнем магнитном поле $\mathbf{H} = iH_x = iH$ из (4) следует:

$$\frac{d\dot{i}_x}{dt} = -\frac{1}{T_1} \left(\dot{i}_x - h_N f \frac{(2h_c S^2)H + (H^2 + h_c^2 S^2)S_x}{H^2 + h_c^2 S^2 + 3H_1^2} \right), \quad (5)$$

$$\frac{d\dot{i}_{y,z}}{dt} = -\frac{1}{T_1} \left(\dot{i}_{y,z} - h_N f \frac{(H^2 + h_c^2 S^2)S_{y,z}}{H^2 + h_c^2 S^2 + 3H_1^2} \right), \quad (6)$$

Из уравнения (2) следует:

$$T \frac{dS_x}{dt} = -S_x + (\gamma_s T)(S_y \dot{i}_z - S_z \dot{i}_y), \quad (7)$$

$$T \frac{dS_y}{dt} = -S_y + S_z (\gamma_s HT) + (\gamma_s T)(S_z \dot{i}_x - S_x \dot{i}_z), \quad (8)$$

$$T \frac{dS_z}{dt} = S_{0z} - S_z + S_x (\gamma_s T \dot{i}_y) - S_y (\gamma_s TH + \gamma_s T \dot{i}_x), \quad (9)$$

где $S_x = S_0 [(G_n + \tau_n^{-1}) / (G_n + \tau_n^{-1} + \tau_E^{-1})]$ - начальное значение электронного спина в направлении z при $H=0$, $T = (G_n + \tau_n^{-1} + \tau_E^{-1})^{-1}$; S_0 - максимальная величина среднего спина в НК кремния.

Полученная система уравнений (5)-(9) позволяет рассчитать динамику среднего спина электронов и ядерного поля в наноструктуре Si/CaF₂ во внешнем поперечном поле с учетом ядерной поляризации.

Для времени порядка T_1 , когда электронный спин практически безынерционно устанавливается в соответствии с мгновенным значением ядерного поля Φ , используем систему уравнений (5)-(6), при решении которой проекции электронного спина заменяем стационарными значениями, полученными из уравнений (7)-(9) при $dS_{x,y,z}/dt = 0$. Для времени $T \ll T_1$ как показал анализ, при наличии флуктуаций среднего электронного спина возникают затухающие колебания его компонент длительностью $(3-5)T$. Такие флуктуации в силу связанности электронно-ядерной системы ведут к флуктуациям ядерного поля h_N . Они не приводят к поворотам ядерного поля и к изменению направления поляризации ядер. Они характерны только для близких ядер, взаимодействии которых с электронным спином является контактным или дипольным и сглаживается на спинах дальних ядер, поляризация которых обусловлена диффузией ядерного спина. Но так как ядерное поле у электронов создается близкими ядрами, то величина h_N флуктуирует. При этом величина ядерной поляризации не изменяется в продольном направлении z . Поэтому концепция спиновой температуры остается справедливой. Для расчета компонент среднего электронного спина в этом случае используем уравнения (5)-(9) при $d\Phi_{x,y,z}/dt = 0$.

Колебания величины среднего электронного спина обуславливают колебания поляризации люминесценции. Ее величина определяется значением среднего электронного спина в НК, содержащих электрон и дырку, т.е. компонентами вектора \mathbf{S} .

Результаты расчетов и обсуждение

Расчеты и анализ, проведенные для случая учета ядерного поля при временах сравнимых со временем продольной ядерной релаксации T_1 показали следующее. При определенном соотношении внешнего, ядерного, электронного полей и параметров исследуемой системы возникают периодические автоколебания x -компонент электронного спина и ядерного поля длительностью до $10^4 T_1$. При $T = (1-3) \cdot 10^{-8}$ с и $S_{0z} = 0,4-0,6$ частота колебаний среднего электронного спина лежит в области $0,001/T_1$ при относительно больших величинах ядерного и электронного полей (более 100-150 Гс). С их уменьшением до 10-30 Гс частота растет до $(0,2-0,5)/T_1$. Амплитуда колебаний составляет $\pm(0,2-0,5)S_{0z}$. В результате численного моделирования системы уравнений для всех компонент ядерного поля установлено, что колебаний z -компонент электронного и ядерного спина не возникает при отсутствии внешнего магнитного поля. При его приложении возникают колебания z -компонент. Колебания в xy -плоскости, перпендикулярной направлению ядерной поляризации возникают как в нулевом внешнем магнитном поле, так и при его значении, соответствующем максимуму на кривой Ханле. В других областях кривой Ханле такие колебания либо отсутствуют, либо являются затухающими. Наиболее устойчивы такие колебания в структуре Si/CaF₂ при отсутствии внешнего магнитного поля. При этом они возникают при значениях ядерного и электронного полей от 10 и до сотен Гс, что позволяет детектировать ядерную намагниченность в широком диапазоне.

Механизм таких автоколебаний заключается в автокаталитическом процессе усиления флуктуаций x - и y -компонент ядерного поля фтора при их взаимодействии посредством соответствующих компонент электронного спина. Автокаталитический процесс состоит в росте флуктуаций x -компонент ядерного поля за счет положительной обратной связи между ядерным полем и средним электронным спином. Механизм данного явления инвариантен к температуре. Температура оказывает влияние только на время продольной ядерной релаксации, а значит на частоту колебаний. Поэтому появляется возможность поддержания ядерной поляризации при относительно высокой температуре.

Расчеты и анализ, проведенные для случая учета ядерного поля при временах существенно меньше времени продольной ядерной релаксации, показали, что при определенных соотношениях параметров рассматриваемой системы возникают незатухающие колебания компонент электронного спина с частотой порядка 10^8-10^9 Гц. При этом компоненты ядерного поля также колеблются с такой частотой, но с весьма малой амплитудой. Колебания возникают в области за максимумом кривой Ханле. В этой области происходит существенное уменьшение поляризации люминесценции z -компоненты после ее подъема, вызванного влиянием ядерного поля. При этом амплитуда колебаний достигает существенной величины (до $0,5S_{0z}$) в зависимости от значений внешнего поля и параметров системы. Колебания

могут быть квазипериодическими, релаксационными, или периодическими с частотой в области $(2-15)/T_1$.

Механизм возникновения ВЧ колебаний обусловлен автокаталитическим процессом усиления флуктуаций x - и y -компонент электронного спина, взаимодействующих посредством соответствующих компонент ядерного поля. Автокаталитический процесс заключается во взаимном усилении и последующей стабилизации флуктуаций z - и y -компонент электронного спина посредством их связи через z - и x -компоненты ядерного поля.

Заключение

Проведено моделирование автоколебаний электронно-ядерной поляризации при оптическом возбуждении в наноструктуре Si/CaF_2 за счет бифуркации рождения цикла в связанной электронно-ядерной системе. Показано, что низкочастотные автоколебания устойчивы в отсутствие внешнего магнитного поля, а их частота составляет от 0,001 до 0,5 обратного времени продольной ядерной релаксации. Это дает возможность прямого оптического детектирования ядерной намагниченности в Si/CaF_2 в отсутствие внешнего магнитного поля посредством измерения колебаний поляризации люминесценции.

Предсказаны самопроизвольные автоколебания среднего электронного спина, обуславливающие колебания поляризации люминесценции, в наноструктуре Si/CaF_2 в области высоких частот за счет взаимодействия с поляризованными яд-

рами. Они возникают за областью максимума кривой Ханле за счет неустойчивости в поперечном магнитном поле в результате обратного воздействия ядерной системы на электронные спины. Частота таких колебаний составляет $10^8 - 10^9$ Гц, а их амплитуда достигает 0,5 начальной величины электронной поляризации.

Выявленные колебания электронно-ядерной системы и соответственно поляризации люминесценции могут использоваться для разработки новых и уточнения имеющихся методов оптического детектирования ядерной намагниченности в наноструктурах, а также создания поляризованных источников излучения и тока.

Список литературы

1. *Borisenko V.E., Ossicini S.* What is What in the Nanoworld. - Wiley-VCH, Weinheim, 2004. 335 p.
2. *Данилюк А.Л., Борисенко В.Е.* // ЖПС - 2005. - Т.73, № 3. - С. 397.
3. *Данилюк А.Л., Борисенко В.Е.* // ЖПС - 2005. - Т.73, № 4. - С. 524.
4. *Данилюк А.Л., Борисенко В.Е.* // ЖПС - 2005. - Т.73, № 5. - С.644.
5. Оптическая ориентация/ Под ред. Ф.Майера и Б.П.Захарчени. - Ленинград: Наука, 1989. 408 с.
6. *Новиков В.А., Флейшер В.Г.* // ЖЭТФ - 1976. - Т.71. - С.778.
7. *Engelsberg M., Lowe I.J.* // Phys. Rev. B. - 1974. - V.10. - P.822.
8. *Дьяконов М.И., Меркулов И.А., Перель В.И.* // ЖЭТФ- 1980. - Т.78.-С. 350.
9. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. Москва: ИЛ, 1963. 551 с.

SELF-OSCILLATIONS OF ELECTRON-NUCLEAR POLARIZATION IN A NANOSTRUCTURE Si/CaF_2

A.L. Danilyuk

*Belarusian State University Informatics and Radioelectronics
P.Brovka 6, 220013 Minsk, Belarus.*

Tel. +375 17 2398869. E-mail: danilyuk@nano-center.org

Low- and high-frequency self-oscillation of electron-nuclear polarization in a Si/CaF_2 nanostructure placed in a transverse constant magnetic field are theoretically analyzed. Low-frequency oscillations are found to be stable without a transverse magnetic field, while high-frequency oscillations are stable in the fields exciding the peak at the Hanle curve. In the later case the frequency is 10^8-10^9 Hz and the oscillation amplitude reaches 50 % of the initial spin polarization of electrons. The high-frequency oscillations are 0.001-0.5 of the reciprocal value of longitudinal relaxation time.

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ОПТИЧЕСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ЯДЕРНЫХ СПИНОВ ФТОРА В НАНОСТРУКТУРЕ Si/CaF₂ И ЕЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ

А.Л.Данилюк

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,

П.Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь,

Тел. +375 17.2398869. E-mail: danilyuk@nano-center.org

Рассмотрены закономерности поляризации ядер фтора в наноструктуре Si/CaF₂ при оптическом возбуждении и ее детектирование через поляризацию люминесценции в поперечном магнитном поле и в условиях ЭПР и ЯМР. Показано, что максимальная поляризация фтора достигается при высоком темпе оптического возбуждения, когда превалирует рекомбинация Оже. Поляризация люминесценции наиболее информативна в области темпов возбуждения носителей заряда 10^7 - $3 \cdot 10^8$ с⁻¹ при толщине слоя CaF₂ 0,6-0,8 нм. Применение ЭПР позволяет детектировать слабые ядерные поля, но ограничено временем спиновой релаксации электронов. Использование ЯМР позволяет напрямую детектировать ядерные поля по виду спектра поляризации люминесценции.

Введение

Изучение спиновых систем ядер в наноструктурах актуально для наноэлектроники, спинтроники, памяти на спинах, квантовых вычислений. Для этих целей применяются оптические методы поляризации и детектирования, использующие эффекты Ханле и Оверхаузера [1-5].

Поляризация ядер фтора в объемных образцах CaF₂ обычно осуществляется путем насыщения сверхтонкого взаимодействия (СТВ) между парамагнитными центрами и ядрами ¹⁹F радио-частотным полем [6]. Чередование слоев Si и CaF₂ толщиной $d=0,6-2,0$ нм в наноструктуре позволяет путем оптического возбуждения поляризовать ядра фтора [2]. В тоже время люминесценция структуры Si/CaF₂ (на длине 560-580 нм), возникающая за счет прямозонного перехода в наноразмерном кремнии [3,7], обеспечивает возможность оптического детектирования связанной электронно-ядерной системы.

В данной работе представлены результаты моделирования поляризации ядер фтора при оптическом возбуждении электронных переходов в наноструктуре Si/CaF₂, не содержащей изотопов ²⁹Si и примесных центров, а также ее детектирования путем измерения поляризации люминесценции в поперечном магнитном поле, а также в условиях ЭПР и ЯМР.

Модели поляризации и люминесценции

Исследуемая наноструктура Si/CaF₂ сформирована в условиях, при которых CaF₂ представляют собой сплошные монокристаллические слои, а слои кремния состоит из наноразмерных монокристаллических блоков (НК), эпитаксиально ориентированных по отношению к CaF₂ [7]. Границы НК пассивированы, что подавляет электронное взаимодействие между ними. Необходимая для поляризации ядерных спинов фтора модуляция СТВ обусловлена электронными переходами. Гамильтониан СТВ включает контактный и дипольный вклады. Из-за высокого барьера (~3-4 эВ) проникновение волновой функции электронов в диэлектрик несущественно для поляризации ядерных спинов фтора. Для дипольной части СТВ ядер с электронами при оптическом возбуждении поляризованным светом рассмотрены вероятности переворотов ядерных спинов, харак-

терные времена релаксации, радиус диффузии спина [2]. Для степени поляризации ядер фтора получено выражение [2]:

$$P_n = - \frac{f_{\zeta}}{(g_+ + g_-)} \sum_n \frac{\tau_{Sn}(N_n / N_{nc})(g_- - g_+)}{[\tau_{Sn} + (\tau_{In}^1 + G_n)^{-1}]},$$

где f - коэффициент утечки ядерной поляризации; ζ - параметр дипольного взаимодействия; g_{\pm} - скорости генерации светом электронов в слое со спином вверх и вниз; G_n - темп возбуждения носителей заряда; N_{nc} - суммарная концентрация электронов в НК; $\tau_{Sn}, \tau_{In}, N_n$ - соответственно, время спиновой релаксации, время жизни и концентрация электронов в НК с одним электроном; электроном и дыркой, двумя электронами и дыркой, двумя дырками и электроном.

Поляризация ядерных спинов I влияет на ориентацию электронов S за счет поля ядер $H_N = h_N I$. Величину H_N находим на основе концепции спиновой температуры ядер [8]. При деполяризации люминесценции в поперечном магнитном поле $H = H_x$ (эффект Ханле) величина S уменьшается с ростом H_x . Для ее расчета по аналогии с [9] нами получено:

$$(1 - \chi)(1 + b + k\chi)^2 = \alpha b \chi [1 + b + (\beta + k)\chi]^2,$$

$$\chi = \langle S_z \rangle / \langle S_z \rangle_0, \quad k = (h_L^2 / 3H_x^2) \langle S_z \rangle_0^2,$$

$$\langle S_z \rangle_0 = S_{F0} (G_n + \tau_R^{-1}) / (G_n + \tau_R^{-1} + \tau_{SF}^{-1}),$$

$$b = H_x^2 / 3H_L^2, \quad \alpha = 3 \cdot (\gamma_S H_L)^2 (G_n + \tau_R^{-1} + \tau_{SF}^{-1})^2,$$

$$\beta = (f/3) H_L^2 \langle S_z \rangle_0^2 h_N h_{N'} < 0,$$

здесь S_{E0} - средний спин возбуждаемых электронов в НК, содержащем электрон и дырку, без учета поля ядер; τ_R - время излучательной рекомбинации; γ_S - гиромагнитное отношение для электрона; τ_{SF} - время спиновой релаксации электрона в НК, содержащем электрон и дырку; H_L - локальное ядерное поле, обусловленное ядерными спин-спиновыми взаимодействиями.

При оптическом детектировании ЭПР приложение внешнего продольного магнитного поля H совместно с переменным на частоте ω_0 вызывает резонансное уменьшение продольной компоненты электронного спина, что регистрируется по

уменьшению поляризации люминесценции. Влияние ядерного поля H_N на средний спин электронов при этом проявляется в сдвиге Оверхаузера [5]. Условие резонанса с учетом ядерного поля в слоях CaF_2 имеет вид [3]:

$$\left| \frac{h\omega_0}{g^* \mu_B} \right| = \left| H + f \frac{\mu_0 \gamma_I h \theta_I N_F \langle S_{E0} \rangle (G_n + \tau_R^{-1})}{(d/2)^3 (G_n + \tau_{SI}^{-1} + \tau_R^{-1}) (H^2 + 3H_N^2)} \right| H^2$$

где μ_0 – магнитная постоянная; g^* – эффективный g -фактор электрона в НК; μ_B – магнетон Бора; N_F – количество ядер фтора в окрестности НК; $\theta_I = 0,329$ – коэффициент, возникающий при суммировании дипольного СТВ электрона с ядрами по слою CaF_2 ; γ_I – гиромагнитное отношение для ядер фтора.

Оптическое детектирование ЯМР состоит в приложении переменного магнитного поля H_1 на частоте ЯМР. При этом эффективное магнитное поле, действующее на спины электронов, изменяется по величине и направлению, а ядерное поле составляет угол со средним спином электронов [10]. Это ведет к изменению поляризации люминесценции, отражающей ориентацию электронов в условиях ЯМР. С помощью уравнения Блоха и модели [10] получены выражения для среднего спина электрона, позволяющие определять изменение поляризации люминесценции в Si/CaF_2 в условиях ЯМР. Для случая быстрого прохождения резонанса [4]:

$$\Delta S = [(G_n + \tau_R^{-1}) / (G_n + \tau_R^{-1} + \tau_{SI}^{-1})] \times$$

$$\times \left[1 + \frac{\Omega^2 H_N^2}{\left(H \sqrt{(\omega - \omega_{0n})^2 + \Omega^2} + (\omega - \omega_{0n}) H_N \right)^2} \right]^{-1}$$

и аналогично для случая медленного прохождения резонанса. Здесь $\omega_{0n} = \gamma_I H$; $\Omega = \nu \cdot \ddot{r}_i \cdot \ddot{r}_e$.

Результаты расчетов и обсуждение

Показано, что поляризация спинов ядер фтора, обусловленная электронными переходами в НК кремния и дипольной составляющей СТВ, локализована в пределах отдельного слоя CaF_2 . Оценка радиуса диффузии спина и времени ядерной релаксации показала, что при низком темпе возбуждения и $d=0,6-0,7$ нм в области слоя CaF_2 , прилегающей в НК, имеет место ядерная релаксация ограниченная спиновой диффузией, а при высоком темпе и $d=0,8-2,0$ нм – быстрая диффузия спина, связанная с замедлением релаксации из-за уменьшения времени корреляции СТВ. Показано, что время достижения определенной поляризации ядерных спинов фтора в отдельном слое лежит в пределах от $3 \cdot 10^{-4}$ до 300 с и возникает возможность при замораживании электронных переходов хранить ее длительное время. Наибольшая степень ядерной поляризации (~2-3 % концентрации ядер фтора) достигается при высоком темпе возбуждения, когда превалирует вклад безызлучательной рекомбинации Оже. Однако этому соответствует большее время релаксации.

Расчеты поляризации люминесценции в поперечном магнитном поле показали, что диапазон параметров $G_n = 10^7 - 3 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$, $d=0,6-0,8$ нм, когда $\alpha=0,02-1,0$ и $-15 < \beta < -3$ является наиболее информативным для экспериментальных измерений. В данной области излучательная рекомбинация превалирует над рекомбинацией Оже. При этом зависимость деполяризации люминесценции от величины поперечного магнитного поля имеет ярко выраженные экстремумы. Полученные модели позволяют найти экспериментальные значения времени спиновой релаксации электронов в НК, ядерного поля h_N , локальных полей H_L и h_e , а также спиновой температуры ядер и степени ядерной поляризации.

Результаты расчета спектра поляризации люминесценции в условиях ЭПР показали, что при малой величине ядерного поля (не более 10 Гс) проявляется сдвиг Оверхаузера. С ростом ядерного поля в зависимости резонансного поля от внешнего появляется существенная нелинейность. При варьировании частоты ω переменного поля возможно получение информации также и о локальном ядерном поле в решетке атомов фтора H_L , что важно для наноструктуры Si/CaF_2 . При варьировании внешнего поля H в спектре появляются еще два минимума поляризации люминесценции, что связано с экстремальным характером резонансного поля. Это позволяет получить дополнительную информацию о характере ядерного поля, его зависимости от внешнего поля и соотношении с локальным полем H_L .

Расчеты оптического спектра ЯМР в структуре Si/CaF_2 для случая быстрого прохождения резонанса позволили выявить изменение спектра, обусловленное резким падением степени поляризации при определенном соотношении параметров в области $\omega \sim 0,01\omega_{0n}$. Показано, что на частоте существенно меньше резонансной, когда соотношение ω/ω_{0n} мало, достигается столь большое падение поляризации люминесценции, что ее подъема после прохождения минимума практически не происходит. Это может быть использовано для прямого определения величины ядерного поля в условиях оптического детектирования ЯМР в наноструктурах. Эффект вызван тем, что в этом случае продольная составляющая ядерного поля становится равной и антипараллельной внешнему полю. При этом ядерное поле составляет угол $\pi/2$ с направлением среднего спина электрона и его значение можно определить как из величины внешнего продольного поля, так и из значения переменного поля, что позволит независимо уточнить величину ядерного поля. Практически, указанный выше эффект может быть использован при $H_N > 15-20$ Гс.

При медленном прохождении резонанса наиболее выраженный спектр наблюдается в случае относительно больших ядерных и малых внешних полях.

Заключение

Рассмотрены закономерности поляризации спинов ядер фтора в наноструктуре Si/CaF_2 при оптическом возбуждении носителей заряда. Показано, что поляризация ядер фтора, обуслов-

ленная электронными переходами в кремнии и дипольной составляющей СТВ, локализована в отдельном слое CaF_2 . Максимальные значения поляризации (до 3 % концентрации ядер) достигаются при высоком темпе оптического возбуждения ($\sim 10^9 \text{ c}^{-1}$), когда превалирует процесс диффузии ядерного спина и рекомбинация Оже. При этом время ядерной релаксации в отдельном слое составляет 100-300 с, а радиус диффузии спина - 0,3 нм.

Рассмотрены закономерности поляризации люминесценции в наноструктуре Si/CaF_2 при поляризации спинов ядер фтора посредством оптического возбуждения носителей заряда. Показана возможность экспериментального изучения свойств ядерных спинов при анализе люминесценции. Деполяризация люминесценции в поперечном магнитном поле наиболее информативна в области темпов возбуждения носителей заряда 10^7 - $3 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ при толщине слоя CaF_2 0,6-0,8 нм. Рассмотрены особенности оптического детектирования ядерной намагниченности в наноструктуре Si/CaF_2 в условиях ЭПР и ЯМР путем измерения поляризации люминесценции. Показано, что применение ЭПР позволяет детектировать слабые ядерные поля, но ограничено временем спиновой релаксации электронов. Применение ЯМР ограничено ядерными полями не менее 15-20 Гс. Показана возможность использования оп-

тического ЯМР для прямого измерения ядерного поля за счет выявленного изменения спектра поляризации люминесценции, выражающегося в резком уменьшении этой поляризации в широкой области частот, меньших резонансной, из-за компенсации продольной составляющей ядерного поля внешним магнитным полем.

Список литературы

1. *Borisenko V.E., Ossicini S.* What is What in the Nanoworld. - Wiley-VCH, Weinheim, 2004. 335 p.
2. *Данилюк А.Л., Борисенко В.Е.* // ЖПС. - 2005. - Т.73, № 3. - С. 397.
3. *Данилюк А.Л., Борисенко В.Е.* // ЖПС - 2005. - Т.73, № 4. - С. 524.
4. *Данилюк А.Л., Борисенко В.Е.* // ЖПС - 2005. - Т.73, № 5. - С. 644..
5. Оптическая ориентация/ Под ред. Ф.Майера и Б.П.Захарчени. - Ленинград: Наука, 1989. 408 с.
6. *Engelsberg M., Lowe I.J.* // Phys. Rev. B. - 1974. -V.10. - P.822.
7. *F.Bassani F., Vervoot L., Mihalescu I. et al.* //J. Appl. Phys. - 1996. - V.79. - P. 4066.
8. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. Москва: ИЛ, 1963. 551 с.
9. *Новиков В.А., Флейшер В.Г.* // ЖЭТФ - 1976. - Т.71. - С.778.
10. *Дьяконов М.И., Перель В.И.* // ЖЭТФ - 1973. - Т.65. - С. 362.

SPIN POLARIZATION OF FLUORINE NUCLEI IN Si/CaF_2 NANOSTRUCTURE UNDER OPTICAL EXCITATION AND ITS DETECTION

A.L. Danilyuk

Belarusian State University Informatics and Radioelectronics

P.Brovka 6, 220013 Minsk, Belarus.

Tel. +375 17 2398869. E-mail: danilyuk@nano-center.org

Spin polarization of fluorine nuclei in a Si/CaF_2 nanostructure subjected to optical excitation of charge carriers and its detection under polarization luminescence in transverse magnetic field and under EPR and NMR conditions in it have been analyzed theoretically. The highest polarization is shown to be achieved under a high rate of optical excitation when nucleus spin diffusion and Auger recombination are dominant processes. The possibility to study nuclear spins on the basis of luminescence measurements is shown. Polarization of luminescence is the most efficient in the range of charge carrier excitation rate of 10^7 - $3 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ in the nanostructures with the thickness of CaF_2 0,6-0,8 nm when the fraction of the polarized light is 0,1 in the exciting beam. EPR was shown to allow detection of small nuclear fields, but it is limited by the relaxation time of electron spins. NMR can be used with magnetic fields not lower than 15-20 Gauss. Optical NMR provides direct estimations of nuclear fields on the basis of the changes in the polarization spectra of luminescence.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ РАСПЫЛЕНИЯ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

В.А.Емельянов, В.Н.Пономарь, В.А.Ухов, Г.Г.Чигирь
НПО «Интеграл», 220108, Минск, ул. Корженевского, 12
Тел. 2121814, e-mail: office@bms.by

При проведении распыления сложных многослойных структур твердотельных материалов ионами различных элементов скорость распыления обычно определяют для одного слоя. Скорости распыления остальных слоев получают используя рассчитанные коэффициенты распыления. Однако эти коэффициенты могут значительно отличаться от реальных по разным причинам. В данной работе экспериментально определена скорость распыления пленок золота, оксида кремния и резиста при воздействии ионов аргона с энергией 3,5 кэВ. Установлено отличие рассчитанных и экспериментально определенных коэффициентов, что объясняется различием в структуре тонких и аморфных пленок по сравнению с кристаллическими материалами.

Введение

Ионное распыление используется для очистки и модификации поверхности, для определения распределения элементов по глубине, для локального удаления слоев, в том числе через какую-либо маску. Во всех случаях необходимо как можно точнее знать скорость распыления для контролируемого проведения процесса. Распыление твердых материалов ионами инертных газов является результатом независимых парных столкновений, как если бы ион сталкивался с атомами газа. Одним из главных параметров, характеризующим процесс распыления, является коэффициент распыления - отношение числа распыленных атомов к числу бомбардирующих ионов. Основные факторы, которыми определяется коэффициент распыления - это кинетическая энергия, масса, угол падения первичных ионов, их электронная конфигурация и масса, электронная и кристаллическая структура, ориентация, энергия атомов и шероховатость поверхности распыляемого материала.

Если масса иона меньше, чем масса атома распыляемого материала, то он может рассеяться после одного столкновения. Если же соотношение масс обратное, то ион может отразиться назад лишь после многократных столкновений. При кинетических энергиях ионов, превышающих 100 эВ, часть ионов начинает внедряться в решетку. Ионы Ar^+ с энергией 1 кэВ проникают в Si на глубину порядка 1 нм. Распыленный атом должен получить энергию, которая была бы больше энергии его связи с поверхностью. При распылении иногда наблюдается эмиссия кластеров, но в основном распыленные частицы это отдельные атомы. Коэффициент распыления периодически изменяется в зависимости от порядкового номера ионов и атомов мишени. Ионы инертных газов вызывают наибольшее распыление. Металлы Cu, Ag, Au имеют наибольшие коэффициенты распыления.

Методика эксперимента

Тонкие пленки золота, оксида кремния и резиста наносились на полированную кремниевую подложку. Толщину резиста и оксида кремния определяли на эллипсометре, а толщину пленки золота на профилометре Talystep ф. Taylor-Hobson (Англия) по измерениям на ступеньке. Распыление проводилось ионной пушкой элек-

тронного оже-спектрометра PHI-660 ф. Perkin Elmer (США). В процессе распыления одновременно анализировался элементный состав. Скорость определялась как отношение толщины пленки к времени распыления до кремния.

Процесс ионного распыления проводился пучком ионов Ar^+ с энергией 3,5 кэВ и плотностью тока 10 мкА/см². Для монокристаллического кремния скорость распыления определялась как отношение глубины кратера распыления ко времени образования этого кратера. Глубина кратера также определялась на профилометре.

Результаты эксперимента

Рассчитанные коэффициенты распыления для этой энергии ионов аргона для различных элементов приведены в таблице 1.

Таблица 1.
Рассчитанные коэффициенты распыления

Элемент	C	Si	Au
Коэффициент распыления	0.42	1.20	2.98

Скорость распыления для кремния при указанных режимах составляет 50 нм/мин. Для металлов она будет или больше или сравнима с указанной величиной. Такие скорости вполне приемлемы для распыления тонких слоев металлов при проведении локального удаления металлов через маску резиста. Коэффициент распыления для углерода в 3 раза меньше, чем для кремния. Однако, как было указано выше, коэффициент распыления зависит от многих факторов. Хотя резист состоит в основном из углерода, он не имеет кристаллической решетки, является аморфным веществом и находится в связанном с атомами других элементов состоянии, в отличие от кристаллических модификаций углерода - графита и алмаза, для которых и был рассчитан коэффициент распыления. Поэтому была определена скорость распыления в указанных режимах для резиста, пленки оксида кремния и пленки золота, нанесенных на кремниевую подложку. Определенная скорость распыления для этих случаев дана в таблице 2.

Таблица 2.
Скорости распыления различных материалов

Материал	Резист	SiO ₂	Au
Толщина, нм	119	109	135
Время распыления до кремниевой подложки, мин	3	2.5	1.6
Скорость распыления нм/мин	39.7	43.6	84.4
Коэффициент распыления	0.95	1.05	2.02

Как видно, экспериментально определенные коэффициенты распыления значительно отличаются от рассчитанных коэффициентов. Это объ-

ясняется тем, что тонкие металлические пленки имеют другую структуру, а исследованные диэлектрические пленки представляют собой соединения и аморфны.

Заключение

Экспериментально определены коэффициенты распыления ионами аргона с энергией 3.5 кэВ для пленок золота, оксида кремния и резиста. Они отличаются от рассчитанных для кристаллических структур коэффициентов, что объясняется различием структуры тонких металлических и диэлектрических пленок. При определении толщины или времени распыления слоев в сложных многослойных структурах следует предварительно определить скорости распыления каждого слоя или использовать иные методы определения толщин слоев.

DISPERSION SPEED DETERMINATION OF THIN METAL AND DIELECTRIC FILMS

V.A.Yemelyanov, V.N.Ponomar, V.A.Ukhov, G.G.Chigir
Research and Production Corporation "Integral"
 12, Korzhenevskogo St., Minsk 220108, Republic of Belarus
 Tel. 2121814, E-mail: office@bms.by

In progress of dispersing the complex multi-layer structures of the solid body materials by means of ions of the various elements the dispersion speed is usually determined for a single layer. The dispersion speeds of the remaining layers are obtained by usage of the calculation dispersion rates. However, these rates can considerably differ from the actual values due to the following reasons. In the given work by means of experiments the dispersion speeds were determined for the films of gold, silicon oxide and resist under influence of the Argon ions with the energy of 3.5 keV. The difference was established of the calculated and experimentally determined rates, which is explained by the difference in the structure of the thin and amorphous films as compared with the crystal materials.

ВЛИЯНИЕ КРАТКОВРЕМЕННОГО СВЧ ОБЛУЧЕНИЯ CdS КРИСТАЛЛОВ НА СПЕКТР ЦЕНТРОВ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В НИХ

И.Б. Ермолович, Р.А.Редько*

Государственный университет информационно-коммуникационных технологий
Украина. 03110, Киев -110, ул. Соломенская, 7. Тел.: 248-85-97; факс: 248-85-78

*Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины
Украина. 03028, Киев-28, пр. Науки, 41. Тел.(044) 265-40-20, факс: (044) 265-83-42

Изучалось влияние СВЧ излучения на спектр дефектных состояний CdS монокристаллов с помощью исследований спектров люминесценции в области 0,6-2,5 мкм при 77К до и после кратковременных (5 сек и 15 сек) обработок на воздухе в рабочей камере магнетрона в поле излучения 2,45 ГГц мощностью 90 Вт/см². Получено, что уже при самых малых экспозициях облучения спектр локальных примесно-дефектных состояний в кристаллах претерпевает существенные изменения: приводит к упорядочению кристаллической решетки, существенно изменяет спектр локальных дефектов кристаллов широкозонных бинарных соединений в сторону обогащения кристалла катионными вакансиями – центрами фоточувствительности, уменьшает концентрацию центров быстрой (безызлучательной) рекомбинации и, тем самым, улучшает фотоэлектрические свойства таких кристаллов. Поэтому указанная обработка может быть использована при изготовлении различного типа фотоприемных и фотоизлучающих структур на основе таких соединений при изготовлении элементов оптоэлектроники.

Введение

Одной из важнейших задач современной микро и оптоэлектроники является изучение влияния различного типа внешних активных воздействий (излучений) на свойства полупроводниковых материалов – элементной базы приборов, создаваемых на их основе, а также поисков новых технологических методов целенаправленного управления их свойствами. В работе впервые представлены результаты влияния мощного микроволнового воздействия на примесно-дефектный состав типичного представителя бинарных широкозонных полупроводниковых соединений – кристаллов CdS.

Условия облучения, образцы и методика эксперимента

Источником излучения служил магнетронный генератор, частота излучения которого составляла 2,45 ГГц, мощность излучения – 90 Вт/см². Время облучения составляло 5 и 15 сек. Облучение проводилось в рабочей камере магнетрона на воздухе.

Образцы для исследований были двух типов: пластинчатые с толщинами ~ 100 мкм, выращенные синтезом из газовой фазы с естественными поверхностями, и вырезанные из объемных кристаллов, выращенных из газовой фазы методом “свободного роста”, с толщинами 0,5-5,0 мм, поверхности которых были подвергнуты химико-механической полировке. Кристаллы обоих типов специально не легировались.

Примесно-дефектный состав исследованных кристаллов контролировался по спектрам излучательной рекомбинации (люминесценции) в спектральном интервале 0,6-2,5 мкм при 77К. Кроме того при 300К измерялись темновое и фотосопроотивления образцов при стандартных условиях засветки объемно-поглощаемым светом до и после облучений.

Отбирались образцы с наиболее отличающимся исходным примесно-дефектным составом – с различными преимущественными полосами люминесценции. Объемные кристаллы изучались

как со стороны облучаемой поверхности образцов, так и с противоположной.

Всего было исследовано более 20 образцов.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рисунке представлены спектры люминесценции 3-х из исследованных образцов.

Среди полученных результатов можно выделить следующие.

1. СВЧ облучение уже в течение 5 сек приводит к существенным изменениям в спектрах фотолюминесценции, что особенно ярко наблюдается в низкоомных и объемных образцах. Поэтому можно сделать вывод относительно роли свободных электронов в поглощении в скин-слое и преобразовании вследствие этого дефектных состояний кристаллической решетки.
2. В целом, интенсивность люминесценции после облучения возрастает, полосы люминесценции сужаются, что свидетельствует об ослаблении канала безызлучательной рекомбинации, упорядочении кристаллической решетки и, как следствие этих процессов, – о геттерирующем действии СВЧ облучения.
3. В некоторых случаях имеет место перераспределение интенсивностей между различными примесно-дефектными полосами люминесценции. В основном, ослабляются оранжевая ($\lambda_{\max} \geq 0,65\text{мкм}$) и красная ($\lambda_{\max} = 0,72\text{-}0,880\text{ мкм}$) полосы, центры свечения которых представляют собой комплексы – донорно-акцепторные пары $[V_{Cd} + Cd_i^{+}]^0$ [1-3] и $[V_{Cd} + V_s^{+}]^0$, $[Cu_{Cd} + V_s^{+}]^0$ [1,4-6] соответственно. При этом темновое сопротивление кристаллов уменьшается от 10^7 до 10^2 Ом·см. На основании этих данных можно утверждать, что под действием СВЧ излучения указанные комплексы разваливаются, и освобожденные доноры увеличивают темновую проводимость кристаллов. С другой стороны кристалл обогащается катионными вакансиями – возрастает ИК-1 полоса, которая обу-

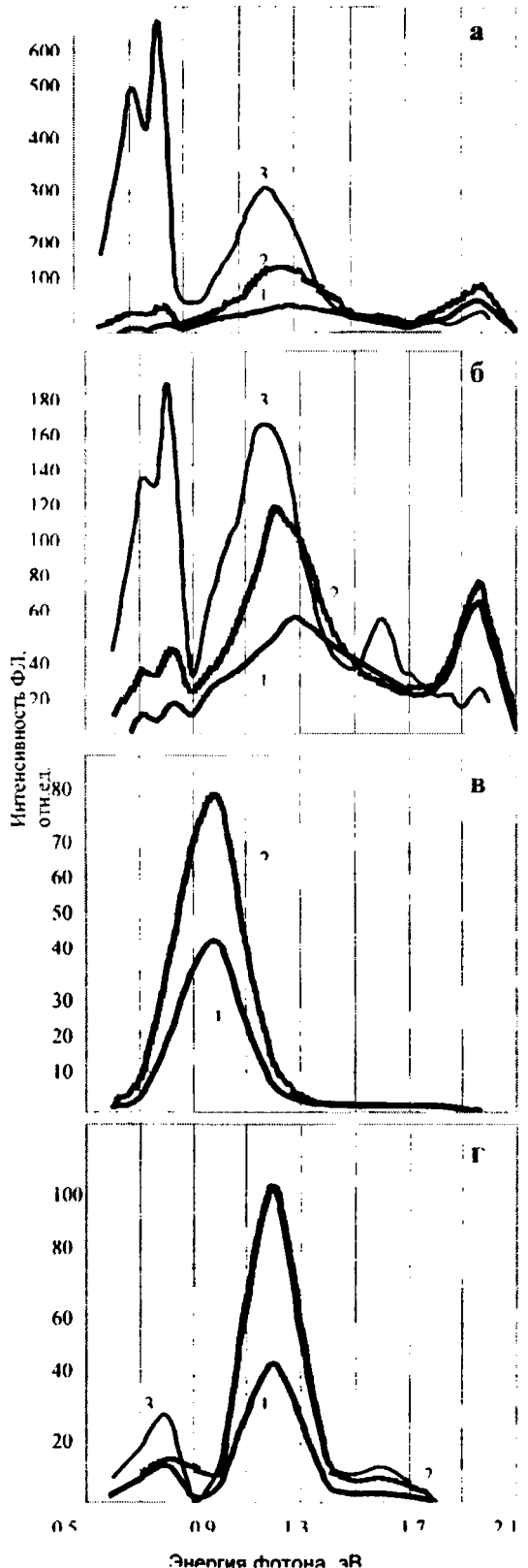
словлена изолированными акцепторами V_{Cd} или Cu_{Cd} [1,5].

4. В некоторых образцах появляются новые полосы, которые не наблюдались в их исходном состоянии, например ИК-2 полоса, которая является внутрицентральной: излучательным является переход между двумя подуровнями $3d^9$ - электронной оболочки иона Cu^{2+} , расщепленной в кристаллическом поле CdS [4]. Именно распад красных центров в результате СВЧ облучения приводит к появлению изолированных ионов V_{Cd} .
5. Толстых кристаллах обнаружены также различия в спектрах излучательной рекомбинации, измеряемых со стороны облучаемой поверхности и противоположной. Отметим, что такие кристаллы были преимущественно низкоомными.
6. Относительно темновой проводимости следует указать, что в разных кристаллах можно было наблюдать как ее увеличение, так и уменьшение в результате СВЧ облучения. Установить какое-нибудь общее правило для ее поведения не удалось.
7. Отметим также, что наблюдаемые изменения в спектре примесно-дефектных состояний кристаллов CdS обоих типов являются необратимыми и сохраняются в течение вот уже нескольких лет.

Заключение

Таким образом, в результате выполненных исследований показано, что СВЧ облучение даже при самых малых длительностях воздействия, но достаточно больших мощностях, приводит к упорядочению кристаллической решетки, существенно изменяет спектр локальных дефектов кристаллов широкозонных бинарных соединений в сторону обогащения кристаллов катионными вакансиями – центрами фоточувствительности, уменьшает концентрацию центров быстрой (безызлучательной) рекомбинации и, тем самым, улучшает фотоэлектрические свойства таких кристаллов. Поэтому указанная обработка может быть использована при изготовлении различного типа фотоприемных и фотоизлучающих структур на основе соединений A^IVB^VI при изготовлении элементов оптоэлектроники.

Что же касается деталей физического механизма воздействия СВЧ облучения ГГц диапазона на преобразование дефектной структуры кристаллов, то это является предметом наших дальнейших исследований.



Спектры люминесценции кристаллов CdS объемного (а-с облучаемой стороны, б- с противоположной) и пластинчатого (в, г) типов. Исходное состояние (кривые 1), время экспозиции облучения 5 сек (кривые 2), 15 сек (кривые 3). $T=77K$.

Список литературы

1. Беленький Г.Л., Ермолович И.Б., Шейнкман М.К. //ФТП.-1968.-т.10.-№9.- С.2628.
2. Ermolovich I.B., Matvievskaia G.I., Sheinkman M.K. // J. of Luminescence. – 1975.- п.3-4.- P.71.
3. Ермолович И.Б., Матвиевская Г.И., Шейнкман М.К. // ФТП.- 1975.- т.9. - №8. – С.2135.
4. Ермолович И.Б., Горбунев В.В. Конозенко И.Д. // ФТП.- 1977.- т.11.- №9.- С.1823.
5. Ermolovich I.B., Gorbunov V.V. // Phys. Stat. Sol.(b) .- 1981. – v.106. – n.1 – P.21.
6. Ермолович И.Б., Матвиевская Г.И. // УФЖ. – т.26. - №9. – С. 175.

EFFECT OF CdS CRYSTALS SHORT-TERM HHF RADIATION TREATMENT ON SPECTRA OF RADIATIVE RECOMBINATION CENTRES

Irena Ermolovich, Roman Redko*

State University of Information and Communication Technologies

7, Solomenskaya Str, PO Box 150, 03110, Kiev, Ukraine

Tel 38 (044) 248-85-97; fax 38 (044) 248-85-78

**V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics*

41, pr. Nauki, Kyiv, 03028, Ukraine

Tel.:38 (044) 525-40-20; fax:38 (044) 525-83-42

We present the results of investigations of the effect of high-power microwave irradiation on CdS single crystals impurity-defect composition. The last was found from the radiative recombination (luminescence) spectra in the 0,6-2,5 μ range at 77K. The both samples dark and photoresistivity were measured also. The magnetron was used as a source of microwave radiation (frequency 2,45 GHz, irradiance 90 W/sm², duration exposure 5 and 15 s). We studied samples of two groups: crystals synthesized from vapor phase and having natural faces (plate like thin crystals with thickness d~100 μ) and crystals cut from large bulky crystals ("freely" grown from vapor phase, sample thick d ~ 0.5 – 5.0 mm) with faces subjected to mechanical and chemical polishing. The crystals of both groups were not specially doped. The crystals with the most differences in initial impurity-defect composition (samples having different primary main luminescence bands in their luminescence spectra, with low and high dark resistivity) were selected. More than 20 samples have been studied.

It have been obtained, that even during 5 s exposure resulted in considerable changes in luminescence spectra, especially brightly showing for thick crystals with low dark resistivity. As a whole, the luminescence intensities after irradiation increase, the bands become narrower, their intensities are redistributed, and in some crystals new bands to be not observed in initial spectra are appeared. It should be noted that the intensities of bands the radiative centers of which contain the interstitial atoms (for instance "orange" bands 0.58-0.64 μ - Cd_i) are decreased as a role, and other results.

The role of structure surface disturbances in processes of diffusion, association of point defects and dissociation of complex ones has been discussed.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫХ ПУЧКОВ ИОНОВ АЛЮМИНИЯ С НИКЕЛОВОЙ МИШЕНЬЮ

А.Г.Князева¹⁾, И.А.Курзина²⁾, И.А.Божко²⁾, М.П.Калашников²⁾, Ю.П.Шаркеев¹⁾, Э.В.Козлов²⁾

¹⁾Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический 2/1, тел: +7-3822-286831, e-mail: anna@ms.tsc.ru

²⁾Томский государственный архитектурно-строительный университет, Россия, г. Томск, 634003, пл. Соляная д.2, тел: +7-3822- 654265, e-mail: kurzina99@mail.ru.

В работе предлагается математическая модель, описывающая взаимодействие высокоинтенсивных пучков ионов алюминия с никелевой мишенью, приводятся результаты моделирования и их сравнение с экспериментальными данными.

Введение

Ионная имплантация как способ синтеза интерметаллидных наночастиц в объеме металлической мишени в настоящее время приобретает все большее практическое значение с целью получения материалов с высокими физико-механическими и трибологическими свойствами. Данный интерес обусловлен уникальными характеристиками интерметаллидных соединений: рядом с определенной пластичностью, интерметаллидные соединения сохраняют структуру и прочность при высоких температурах, обладают хорошими антикоррозийными и антифрикционными свойствами, в чем значительно превосходят обычные материалы [1]. Формирование интерметаллидных структур в нанокристаллическом состоянии в поверхностных слоях материалов может быть успешно реализовано при воздействии на поверхность высокоинтенсивных пучков ионов металлов. В этом случае доминирующими факторами в процессах фазообразования и распределения концентрации внедренной примеси по глубине мишени будут средняя плотность ионного тока ($> 0,1 \text{ mA/cm}^2$) и флюенс ионов ($> 10^{17} \div 10^{18} \text{ ион/см}^2$). Режим высокоинтенсивной ионной имплантации позволяет осуществлять высокую скорость набора дозы имплантируемых ионов, нагрев мишени до необходимой температуры и формирование модифицированных слоев толщиной до нескольких микронов [2]. При этом необходимо учитывать, что ионный синтез – сложный физико-химический процесс. Свойства формируемых слоев, их структура и морфология определяются комплексом физических условий имплантации и в зависимости от них изменяются в широких пределах. В этой связи, выявление физико-химических закономерностей и теоретическое изучение процессов формирования ионно-легированных слоев металлов, содержащих наноразмерные интерметаллидные фазы в условиях высокоинтенсивной ионной имплантации металлических ионов, является актуальной задачей. Данные исследования имеют и теоретическое значение, так как на базе выявленных закономерностей возможно создание физической модели формирования структурно-фазового состояния поверхностного слоя мишени, облучаемой ионами металлов в высокоинтенсивном режиме.

В данной работе объектами исследования являлись образцы никеля, имплантированные ио-

нами алюминия с целью создания модифицированных слоев, характеризующихся высокой жаропрочностью и износостойкостью. Целью работы являлось исследование микроструктуры и фазового состава поверхностных слоев никеля в зависимости от условий имплантации ионов алюминия и создание теоретической модели процессов, происходящих в условиях высокоинтенсивной ионной имплантации.

Экспериментальная часть

В качестве материала мишени при ионной имплантации был использован поликристаллический никель чистоты 99,97 вес. %. Высокоинтенсивная имплантация ионов алюминия в никель осуществлена на вакуумно-дуговом ионно-плазменном источнике «Радуга-5». При имплантации ионов алюминия в никель ускоряющее напряжение составляло 40 кВ. Режимы отличались расстоянием от источника ионов до образцов (0,24-1,04 м) и температурой имплантации (450-1600 К) [3, 4]. Вариация расстояния от источника ионов до образцов позволяла изменять интенсивность ионного потока и соответственно дозу облучения ($4 \cdot 10^{17} - 8,3 \cdot 10^{19} \text{ ион/см}^2$) [3, 4]. Элементный состав и структурно-фазовое состояние имплантированных образцов никеля изучены с использованием методов Резерфордского обратного рассеяния (РОР) просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Результаты и их обсуждение

Согласно результатам РОР в образцах никеля, имплантированных ионами алюминия, наблюдается увеличение толщины ионно-легированного слоя с ростом дозы облучения. Так при имплантации с дозой облучения $4 \cdot 10^{17} \text{ ион/см}^2$ толщина имплантированного поверхностного слоя составляет 150 нм. На расстояниях, превышающих 150 нм от облученной поверхности образца, концентрация легирующего алюминия не превышает 5 ат. %. При дозах облучения $2 \cdot 10^{18} \text{ ион/см}^2$ и $1 \cdot 10^{19} \text{ ион/см}^2$ толщина слоя соответственно равна 350 нм и 1000 нм.

Микродифракционный анализ поверхностных ионно-легированных слоев показал, что в результате ионной обработки поликристаллического никеля по всем трем режимам в поверхностных слоях формируются мелкодисперсные фазы системы Ni-Al: γ -фаза (твердый раствор Al в Ni),

γ' -фаза (интерметаллид Ni_3Al) и β -фаза (интерметаллид $NiAl$) [3-5]. Твердый раствор (γ -фаза) имеет кристаллическую структуру с ГЦК решеткой; γ' -фаза является упорядоченной фазой со сверхструктурой $L1_2$ на базе ГЦК решетки; β -фаза – упорядоченная фаза со сверхструктурой B2 с ОЦК решеткой. Наряду с перечисленными фазами системы Ni-Al при имплантации с дозой облучения $1 \cdot 10^{19}$ ион/см² в поверхностном слое образуется β' -фаза – интерметаллид NiAl с тетрагональной решеткой, имеющий сверхструктуру $L1_0$. Данная β' -фаза формируется в результате мартенситного превращения $B2 \Rightarrow L1_0$ [5]. Средний размер зерен формирующихся фаз составляет 65 нм, 24 нм и 38 нм для трех режимов.

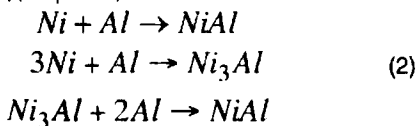
Объемная доля, состав и локализация фаз по глубине легированного слоя определяется условиями имплантации. Сопоставление профилей алюминия и диаграммы состояния системы Ni-Al [3-5] позволило выявить места локализации фаз, сформированных при ионной имплантации. При удалении от облученной поверхности выделяется три области, плавно переходящие друг в друга: трехфазная (Ni_3Al , $NiAl$ и тв. раствор); двухфазная ($NiAl$ и тв. раствор); однофазная (тв. раствор).

Полная система уравнений, описывающая процесс обработки никеля ионами алюминия включает уравнения теплопроводности с химическими источниками тепла для каждого из слоев (для никеля) и уравнения кинетики для компонентов, участвующих в реакциях. В общем случае задача является и сопряженной (с границей раздела материалов) и связанной (учитывается взаимодействие полей концентраций и температуры), и для ее аккуратного численного решения требуются большие вычислительные ресурсы. Это связано с существенным различием тепловых и диффузионных масштабов. Эта же физическая особенность задачи может быть использована для упрощения модели.

Уравнение теплопроводности для рассматриваемой модели следует из общего уравнения

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} J_T - \rho \sum_{k=1}^4 h_k \frac{\partial y_k}{\partial t}, \quad (1)$$

где c, ρ – теплоемкость, плотность, зависящие в общем случае от температуры и состава, y_k – массовые концентрации компонентов, h_k – их парциальные энтальпии; J_T – поток тепла. В соответствии с общими теоретическими представлениями для реакционной схемы



с учетом диффузии алюминия в никеле система кинетических уравнений имеет вид

$$J'_T = J_T - \rho h_3 D(T) \frac{\partial y_3}{\partial x} \equiv J_T + \rho h_3 J_3,$$

$$\begin{aligned} Q_1 &= \rho(h_4 + h_3 - h_1) \\ Q_2 &= \rho(3h_4 + h_3 - h_2) \\ Q_3 &= \rho(2h_3 - 3h_1). \end{aligned}$$

Поскольку установить зависимость теплофизических свойств от состава, учитывая зависимость свойств каждой фазы от температуры, сложно, а из известных макрокинетических моделей процессов возбуждения химических превращений следует, что новых качественных эффектов учет таких зависимостей не дает, для исследования модели примем

$$\lambda \approx const; c \approx const; \rho \approx const.$$

Модель является типичной задачей теории зажигания с граничными условиями, зависящими от времени. В отличие от задач зажигания, помимо характеристик стадии возбуждения химического превращения в поверхностном слое, нас интересует распределение фаз к окончанию процесса обработки, т.е. их распределение в остывшем образце; характеристики диффузионного слоя в зависимости от режима обработки.

Для оценки характерных масштабов и параметров, входящих в модель, можно воспользоваться литературными данными. Недостающие кинетические параметры для химических реакций можно оценить, используя термодинамические расчеты, что и представляет интерес для исследования конкретных систем. Но поскольку реакционная схема вида (2) имеет место для различных обработок и для различных пар веществ, то представляет интерес параметрическое исследование модели в безразмерных переменных.

Задачу решали численно по неявной разностной схеме с использованием линейной прогонки. Расчет ведется до заданного времени, например, до прекращения реакций в прогретом слое, до остывания до заданной температуры и т.п. В расчетах определяются поля температуры, концентрации чистых элементов и их соединений в различные моменты времени, изменение коэффициента диффузии, тепловыделения в реакциях ($Q_1 = w_1; Q_2 = q_{21}w_2; Q_3 = q_{31}w_3$) при варьировании параметров обработки. По результатам расчетов определяются суммарные доли веществ в прогретом слое

$$Y_i(\tau) = \frac{1}{\xi_d} \int_0^{\xi_d} y_i(\xi, \tau) d\xi,$$

где $i=1,2,3,4$; ξ_d – ширина диффузионного слоя, определяемая по условию $y_4 \geq 0,99$, суммарные тепловыделения в реакциях

$$Q_{1sum}(\tau) = \frac{1}{\xi_d} \int_0^{\xi_d} w_1(\xi, \tau) d\xi;$$

$$Q_{2sum}(\tau) = \frac{q_{21}}{\xi_d} \int_0^{\xi_d} w_2(\xi, \tau) d\xi,$$

$$Q_{3sum}(\tau) = \frac{q_{31}}{\xi_d} \int_0^{\xi_d} w_3(\xi, \tau) d\xi,$$

зависимости температуры и концентраций в выбранных точках от времени, зависимость от времени ширины диффузионного слоя и прогретого слоя ξ_T . Прогретый слой определялся по условию уменьшения температур в глубине обрабатываемого материала в e раз по сравнению с максимальной температурой в веществе в текущий момент времени.

На рис.1 представлены результаты расчетов, иллюстрирующие возможности модели. Параметры для расчетов выбраны произвольно:

$$Le = 0,01; \varepsilon = 0,1; \varepsilon_{21} = 1,2; \varepsilon_{31} = 1,5;$$

$$q_{21} = 0,9; q_{31} = 1,1; k_{21} = 0,7; k_{31} = 0,3;$$

$$\beta = 0,03; \sigma = 0,9; Q_m = 0,3; Sh = 10.$$

Время действия потока ионов принято равным $\tau_{imp} = 75$. Номера кривых на всех рисунках, где представлены зависимости величин от пространственной координаты, соответствуют моментам времени $\tau = 0,01; 0,4; 1,8; 5,0; 15,0; 40,0; 80,0; 130,0; 180$. Номера кривых соответствуют различным точкам в прогретом слое $\xi = 0; 0,25; 0,5; 1,0$.

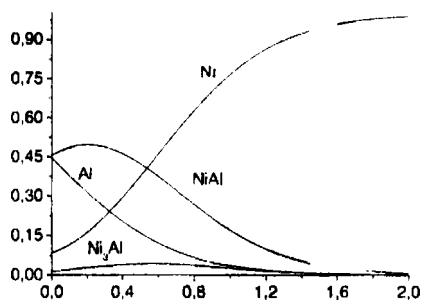
Заключение

Исследованы элементный состав и структурно-фазовое состояние поверхностных ионно-легированных слоев никеля. Показано, что при ионной имплантации формируются слои толщиной до 1000 нм. Поверхностные модифицированные слои Ni содержат мелкодисперсные интерметаллидные фазы Ni₃Al, NiAl и твердый раствор переменного по глубине состава. Формирование интерметаллидных фаз соответствуют диаграммам состояния систем Ni-Al. Установлены места локализации фаз, сформированных в процессе имплантации, по глубине ионно-легированных слоев металлов. Представлена теоретическая модель процессов, протекающих в металлической мишени в условиях имплантации.

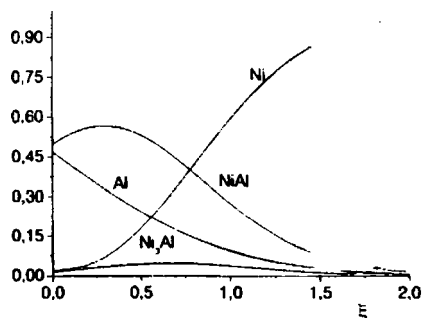
Авторы выражают признательность А. И. Рябчикову, И. Б. Степанову и И. А. Шулепову за выполненные совместные эксперименты по ионной имплантации и обсуждение экспериментальных результатов.

Список литературы

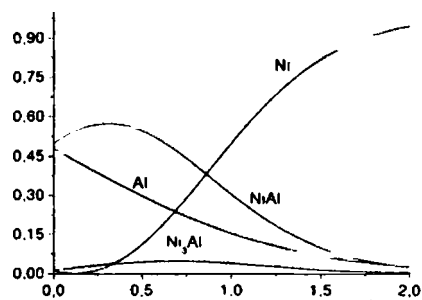
1. Гойнберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды Ni₃Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение. – Екатеринбург: УРО РАН, 2002. 358 с.
2. Рябчиков А.И. // Известия ВУЗов. Физика. – 1994. – № 6. – С.52.
3. Kozlov E. V., Ryabchikov A. I., Sharkeev Yu. P. et al // Surf. and Coat. Techn. – 2002. – V.158-159. – P.343.
4. Курзина И. А., Божко И.А., Калашников М.П., Шаркеев Ю.П. // Перспективные материалы. – 2005. – №1. – С.13.
5. Козлов Э. В., Шаркеев Ю. П., Фортуна С. В. и др. // Поверхность. – 2003. – №7. – С.31.



а



б



в

Рис. 1. Распределение по концентрациям в моменты времени 80 (а); 130 (б); 180 (в).

SIMULATION OF INTERACTION OF AL HIGH INTENSITY ION BEAMS WITH NI MATRIX

A.G.Knyazeva¹⁾, I.A.Kurzina²⁾, I.A.Bojko²⁾, M.P.Kalashnikov²⁾, Yu.P.Sharkeev¹⁾, E.V.Kozlov²⁾

¹⁾Institute of Strength Physics and Materials Science of RAS, Russia, 634021, Tomsk, pr. Akademicheskii 2/1, ph: +7 (3822) 286831, e-mail: anna@ms.tsc.ru

²⁾Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, 634003, pl. Solyanay 2, ph: +7-+7 (3822) 654265, e-mail: kurzina99@mail.ru.

Mathematical model described interaction the high intensity Al ion beams with the Ni substrate is suggested. The model simulation results are presented. They are compared with experimental data.

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА С НИКЕЛЬ-ХРОМОВОЙ СВЯЗКОЙ

А.Г.Князева, В.Е.Овчаренко, С.Г.Псахье
ИФПМ СО РАН, 634021, пр. Академический 2/1, г. Томск, Россия
тел. 382-2-286-831, факс 382-2-492-575, e-mail: anna@ms.tsc.ru

Описаны физические процессы, отличающие модификацию композиционных материалов с использованием энергии электронного луча от электронно-лучевой модификации материалов, имеющих однородную структуру. Отмечено, что в формировании структуры поверхностного слоя большую роль играют диффузия, приводящая к формированию градиентных переходных слоев между частицами и матрицей, импульсный характер воздействия, позволяющий управлять скоростью нагрева и глубиной проплавления; термические напряжения, неизбежно возникающие в области высоких градиентов температуры. Предложена математическая модель, позволяющая описать формирование переходной зоны между частицами и матрицей в зависимости от режима облучения потоком электронов и от расстояния от частицы до облучаемой внешней поверхности.

Введение

Для нанесения покрытий и модификации поверхностного слоя интерес представляют так называемые вакуумные технологии, среди которых важное место занимают электронно- и ионно-лучевые технологии. Позволяя с высокой точностью управлять структурой, элементарным и композиционным составом модифицируемых слоев и покрытий и создавая возможности для целенаправленного изменения их свойств, данные технологии могут с успехом применяться для материалов разных типов. Важное значение для успешного решения задач управления процессами модификации поверхностей имеет использование аналитических и численных методов исследования сложных (в том числе, нелинейных) явлений, связанных с тепло- и массопереносом в условиях высокоэнергетических воздействий.

Особенности модификации композиционных материалов

Поверхностная модификация композиционного материала имеет особенности, связанные с различием физических процессов, протекающих в твердых включениях, в матрице и на границах их раздела. Экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что при импульсной электронно-лучевой обработке композита на основе карбида титана с никель-хромовой связкой в поверхностном слое формируется неравновесное структурно-фазовое состояние, обеспечивающее изменение физико-механических свойств поверхностного слоя. На первой стадии облучения (суммарная энергия, поглощаемая поверхностью, $E < 150 \text{ Дж/см}^2$) частицы карбида наибольшего размера (имеющие и наиболее неправильную форму) растрескиваются, разделяясь на более мелкие еще до разогрева металлической связки до температуры ее плавления. Дальнейшее облучение сопровождается плавлением металлической связки в тонком приповерхностном слое; растворением острых углов карбидных частиц неправильной формы и уменьшением среднего размера частиц карбидной фазы (в результате растворения частиц TiC в матрице) при общей усадке спеченной композиции в приповерхностном слое, сопровождающейся уменьшением пористости. На границе раздела «частица-матрица»

формируется неравновесный переходный слой сложного состава. Роль разных физических процессов в эволюции структуры поверхностного слоя и, следовательно, в изменении его физико-механических характеристик, различна.

В пользу влияния растворения частиц в изменении структуры поверхностного слоя говорят данные о распределении титана. Концентрационный профиль титана в связующем повторяет форму зоны прогрева, размер которой, в свою очередь, коррелирует с размером зоны структурных превращений на металлографической структуре поперечного среза металлокерамического образца.

Содержание титана в металлической связке в зоне структурных превращений не является величиной постоянной, что говорит о неравновесном состоянии материала, обусловленного высокими скоростями разогрева и охлаждения зоны в процессе электронного облучения.

Замечено, что в соответствии с характером изменения микроструктуры поверхности и приповерхностного слоя твердого сплава при его электронно-импульсном облучении изменяется и стойкость твердого сплава в режиме резания металла. Об этом свидетельствуют исследования свойств поверхностного слоя, обработанного разным количеством импульсов. На стадии растрескивания крупных частиц карбида происходит значительное снижение стойкости твердого сплава. При заполнении трещин расплавом металлического связующего происходит повышение стойкости твердого сплава, которая продолжает повышаться с уменьшением среднего размера частиц карбида; при растворении частиц, сопровождающемся «скруглением» их формы, и при увеличении объемного содержания карбидной фазы в приповерхностном слое твердого сплава. При снижении объемного содержания карбидной фазы непосредственно на облучаемой поверхности в результате растворения частиц карбида в перегретом расплаве металлического связующего происходит снижение стойкости твердого сплава.

Количественные оценки изменения основных параметров микроструктуры поверхности и приповерхностного слоя твердого сплава показали, что повышению стойкости твердого сплава при резании металла в 2 раза соответствуют умень-

шение размеров частиц карбида на 9% и увеличение их объемного содержания на 6%.

Кинетические закономерности формирования структурно неравновесного состояния в приповерхностном слое металлокерамического сплава при его электронно-импульсном облучении определяются, прежде всего, дозой электронного облучения, определяемой как произведение плотности энергии в пучке на количество импульсов облучения.

Для определения роли плотности энергии в пучке и длительности электронного импульса в формировании структурно-неравновесного состояния приповерхностного слоя необходимо проведение дополнительных исследований.

Математическая модель

С целью описания процесса формирования переходной зоны между частицами и матрицей для композиционных систем типа $TiC + NiCr$ или $WC + Co$ в первом приближении ограничимся следующей задачей.

Полагаем, что размер частиц много меньше зоны прогрева гетерогенного материала, формирующейся при внешнем нагреве и меньше теплового слоя, который может сформироваться в материале частицы за некоторое характерное время (время воздействия):

$$r \ll \sqrt{\kappa_{eff} t_0}, \quad \kappa_{eff} = \frac{\lambda_{eff}}{c_p \rho_p};$$

$$r \leq \sqrt{\kappa_p t_0}, \quad \kappa_p = \frac{\lambda_p}{c_p \rho_p}.$$

Задача о нагреве гетерогенного материала внешним потоком будет иметь достаточно простой вид

$$c_{eff} \rho_{eff} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{eff} \frac{\partial T}{\partial x} \right),$$

$$x = 0: -\lambda_{eff} \frac{\partial T}{\partial x} = q_0 f(t),$$

$$x \rightarrow \infty: \frac{\partial T}{\partial x} = 0,$$

$$t = 0: T = T_0,$$

где a_0 - максимальная плотность мощности внешнего источника (потока электронов); $f(t)$ - функция, характеризующая режим облучения (число и длительность импульсов и пауз); T_0 - температура необлученного материала. Эффективные теплофизические свойства композиционного материала зависят от свойств составляющих (частиц и матрицы), а также от объемной доли частиц и могут быть в первом приближении вычислены по формулам

$$c_{eff} \rho_{eff} = c_p \rho_p \eta + c_m \rho_m (1 - \eta),$$

$$\lambda_{eff} = \lambda_p \eta + \lambda_m (1 - \eta)$$

или

$$\frac{1}{c_{eff} \rho_{eff}} = \frac{\eta}{c_p \rho_p} + \frac{(1 - \eta)}{c_m \rho_m},$$

$$\frac{1}{\lambda_{eff}} = \frac{\eta}{\lambda_p} + \frac{(1 - \eta)}{\lambda_m}.$$

Частицы считаются инертными, а матрица может плавиться, что опишем в простейшем приближении через изменение эффективной теплоемкости:

$$c_m \rho_m = A + Q_{ph} \rho_s \delta(T - T_{ph}),$$

где

$$A = \begin{cases} c_s \rho_s, & T < T_{ph}; \\ c_l \rho_l, & T \geq T_{ph}, \end{cases}$$

индекс "s" относится к твердой фазе матрицы; индекс "l" - к жидкой фазе; Q_{ph} и T_{ph} - теплота и температура плавления матрицы.

В каждом сечении гетерогенного материала, параллельном обрабатываемой поверхности, частицы находятся в разных условиях, зависящих от скорости нагрева, которая следует из решения описанной тепловой задачи. Используя принятое выше предположение, рассмотрим диффузионную задачу о формировании переходной зоны между частицей и матрицей в следующей постановке (влиянием формирования диффузионной зоны на скорость нагрева и на изменение эффективных свойств в первом приближении пренебрегаем). Рассматриваем только диффузию углерода (в принципе, не представляет труда записать полную систему диффузионных уравнений):

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 D_p \frac{\partial C_p}{\partial r}, \quad r < R_0;$$

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 D_m \frac{\partial C_m}{\partial r}, \quad r > R_0;$$

Граничные условия зависят от типа изучаемой системы.

Если частицы и матрица идеально контактируют, но существует предел растворимости углерода в матрице C_{m0} , тогда имеем:

$$r = R_0: C_m = C_{m0}; D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} = D_m \frac{\partial C_m}{\partial r}$$

Если в формировании диффузионной зоны важную роль играют эффекты смачиваемости частиц материалом матрицы, то граничные условия принимают вид

$$r = R_0: C_m = C_{m0} \left[1 - \exp \left(- \frac{\gamma}{\sqrt{D_s t}} \right) \right];$$

$$D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} = D_m \frac{\partial C_m}{\partial r},$$

где D_s - коэффициент поверхностной диффузии; параметр γ пропорционален коэффициенту поверхностного натяжения.

В центре частицы выполняется условие симметрии:

$$r = 0: D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} = 0$$

На бесконечном удалении от поверхности частицы или на границе области матрицы, «приходящейся» на одну частицу (ее эффективный размер зависит от объемной доли частиц), источники и

стоки массы отсутствуют. В начальный момент времени концентрация углерода в частице задана:

$$\begin{aligned} r \leq R_0 : C_p &= C_{p0} > C_{m0}; \\ r > R_0 : C_m &= 0. \end{aligned}$$

Коэффициенты диффузии углерода в частице и в матрице зависят от температуры в соответствии с законом Аррениуса:

$$\begin{aligned} D_p &= D_{p0} \exp(-E_p / RT), \\ D_m &= D_{m0} \exp(-E_m / RT), \end{aligned}$$

где $T = T(x, t)$ - температура, рассчитываемая из задачи теплопроводности. В принципе, можно учесть ускорение диффузии в матрице при переходе ее в жидкую фазу.

На основе этой задачи можно исследовать различие в характере формирования переходной зоны для частиц, расположенных на различной глубине от поверхностного слоя, в зависимости от режима облучения.

Заметим, что неидеальный контакт между частицей и матрицей может быть связан не только с характером смачиваемости поверхности твердой частицы расплавом, но и с характером ее поверхности (шероховатостью, неправильностью формы). С целью анализа роли этого эффекта возможен анализ уже описанной модели, но с условиями на границе между частицей и матрицей вида

$$r = R_0 : C_1 - C_2 = \frac{\Delta}{D_{12}} D_p \frac{\partial C_p}{\partial r},$$

где Δ - размер шероховатостей; D_{12} - коэффициент поверхностной диффузии. Такая формулировка граничных условий аналогична заданию условий неидеального теплового контакта в теплофизических задачах.

Вследствие нелинейного характера, все задачи решаются численно.

Заключение

Математическое моделирование физико-химических процессов, протекающих в прогретом слое композита в процессе его обработки, необходимо для определения параметров энергетических воздействий, благоприятных для формирования требуемой фазовой и химической структуры поверхностного слоя. Так, исследование математической модели растворения карбидных частиц в никель-хромовой связке позволяет выявить скорости нагрева и охлаждения, зависящие от частоты следования импульсов, их длительности и плотности мощности электронного луча, благоприятные для процесса растворения и образования диффузионной зоны. Анализ диффузионных процессов в окрестности границ раздела разных типов может продемонстрировать эволюцию формы частиц в процессе их растворения. Следующим шагом в построении модели поверхностной модификации композиционного материала может быть учет накопления повреждений. Выбор кинетического закона эволюции пористости позволит определить условия, необходимые для получения требуемой структуры поверхностного слоя.

ELECTRON-BEAM MODIFICATION OF COMPOSITE MATERIAL SURFACE FROM TITANIUM CARBIDE WITH NICKEL – CHROMIUM BINDING AGENT

A.G.Knyazeva, V.E.Ovcharenko, S.G.Psakhie
ISPMS TSC RU, 634021, pr. Akademicheskii 2/1, Tomsk, Russia
ph. 382-2-286-831, fax: 382-2-492-575, e-mail: anna@ms.tsc.ru

The physical processes are described to show the difference between the modification of composite materials using electron – beam energy and electron – beam modification materials with homogeneous structure. It has been noted that the diffusion plays the important role in the surface layer formation because it leads to gradient transient layers producing between the particles and matrix; impulse character of external action allows controlling the heating rate and melting depth; thermal stresses accompanying the large temperature gradients can promote to particle fracture and damage accumulation. The mathematical model is suggested describing the transient layer formation between particles and matrix taking into consideration impulse heating and various rate heat transfer and diffusion in solid phase, the matrix melting and dependence of effective thermal properties on particle part and temperature. The problem is solved numerically.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ТелЛУРИДЕ КАДМИЯ

А.А.Ковалев, С.П.Жвавый, Г.Л.Зыков

Институт электроники НАН Беларуси, 220090 Минск, Беларусь,

E-mail: zhvavyi@inel.bas-net.by

В результате проведенного численного моделирования воздействия наносекундного излучения рубинового лазера на CdTe, показано, что интенсивное испарение приводит к охлаждению поверхности материала, формируя немонотонный профиль температурного поля с максимальной температурой, находящейся в объеме полупроводника на расстоянии ~ 20 нм от поверхности. Образовавшийся под поверхностью расплав, при плотностях энергии излучения превышающих пороговое значение, распространяется как к поверхности, так и в объем полупроводника. В результате испарения и диффузии компонентов теллурида кадмия в расплаве происходит обогащение приповерхностной области теллуром.

Введение

Полупроводниковые материалы A_2B_6 , в частности CdTe, в настоящее время находят широкое применение в производстве фоторезисторов, светодиодов, детекторов ионизирующего излучения, преобразователей солнечной энергии и т.д. Для успешного использования в современных технологических процессах лазерных методов обработки материалов необходимы сведения о физике происходящих процессов при воздействии лазерного излучения на эти полупроводники.

Основная часть

Воздействие лазерного излучения на полупроводники A_2B_6 приводит к изменению стехиометрического состава в приповерхностной области вследствие испарения его компонент. Так в случае воздействия наносекундного излучения рубинового лазера на поверхность теллурида кадмия происходит обогащение приповерхностной области Te в результате интенсивного испарения атомов кадмия [1]. Кроме того, испарение оказывает существенное влияние на формирование температурного профиля [2] и, следовательно, должно влиять и на динамику фазовых переходов.

В работе рассмотрена динамика фазовых переходов в теллуриде кадмия, инициируемых наносекундным излучением рубинового лазера, с учетом испарения и диффузии компонентов в расплаве. Численное моделирование проводилось на основе одномерных уравнений теплопроводности и диффузии:

$$\rho(x) \left[c(T) + L_m \delta(T - T_m) \right] \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left[k(x, T) \frac{\partial T}{\partial x} \right] + S(x, t) \\ \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right), \quad (1)$$

где ρ – плотность, c – теплоемкость, L_m – скрытая теплота плавления, $\delta(x)$ – дельта-функция, T_m – температура плавления, k – коэффициент теплопроводности, C_i – концентрации компоненты i (Cd или Te), $D_i = D_0 \exp(-U/k_B T)$ – коэффициент диффузии, U – энергия активации.

Тепловой источник $S(x, t)$ записывался в виде

$$S(x, T) = (1 - R) \frac{E(t)}{\tau} \alpha(x, T) \exp \left(- \int_0^x \alpha(x', T) dx' \right), \quad (2)$$

где R и $\alpha(x, T)$ – коэффициенты отражения и поглощения; $E(t)$ и τ – плотность энергии и длительность лазерного импульса.

Граничные и начальные условия задавались в виде:

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=Z(t)} = -Q, \quad T(x=d, t) = T_0, \quad T(x, 0) = T_0, \quad (3)$$

$$D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \Big|_{x=Z(t)} = \frac{j_i}{\rho_i}, \quad C_i(x=d, t) = C_{i0}, \quad C_i(x, 0) = C_{i0}, \quad (4)$$

где d – толщина материала, T_0 – начальная температура, Q – поток тепла с поверхности, который определяется потоком испаряющихся атомов j , Z – координата поверхности CdTe.

Для плотности потока массы испаряющихся в вакуум атомов j была использована зависимость [2]:

$$j_i(T) = 0.435 P_s(T) X_i \sqrt{\frac{M_i}{2\pi k_B T}}, \quad (5)$$

где M – масса атома, $X_i = C_i / (C_{Cd} + C_{Te})$ атомная доля i -го компонента. Давление $P_s(T)$ определяется уравнением фазового равновесия [3]

$$\lg P_s(T) = a - b/T. \quad (6)$$

Испарение атомов Cd и молекул Te_2 учитывалось с поверхности как кристалла, так и расплава. Поток тепла с поверхности определялся выражением [2]:

$$Q = L_{Cd} j_{Cd} + L_{Te} j_{Te}, \quad (7)$$

где L_{Cd} , L_{Te} – скрытые теплоты испарения кадмия и теллура.

Координата фронта испарения $Z(t)$ определялась:

$$dz/dt = j_{Te} / \rho_{Te}, \quad (8)$$

где ρ_{Te} – плотность теллура.

Концентрация атомов Cd в приповерхностном слое определяется скоростью испарения на поверхности Z и диффузией в расплаве. Как следует из фазовой диаграммы, избыток теллура в расплаве должен приводить к понижению температуры кристаллизации и уменьшению скрытой теплоты фазового перехода. Чтобы учесть эти изменения, нами была выполнена аппроксимация кривой ликвидуса [4] для определения температуры кристаллизации $T_m = T_m(X)$ и $L_m = L_m(X)$:

$$T_m(X) = 10^3 (-3.45 + 30.4X - 68.6X^2 + 66.1X^3 - 23.7X^4) \quad (9) \\ \text{при } X > 0.51$$

$$L_m(X) = 10^3(-0,32 + 3,34X - 7,55X^2 + 7,29X^3 - 2,62X^4) \quad (10)$$

На рис. 1 приведены временные зависимости температуры поверхности при воздействии на CdTe излучения рубинового лазера с длительностью импульса $\tau = 80$ нс. Видно, что если на стадии нагрева ход временной зависимости такой же, как и для других полупроводников, то на стадии остывания существенно отличается. Это связано с испарением компонент CdTe и изменением

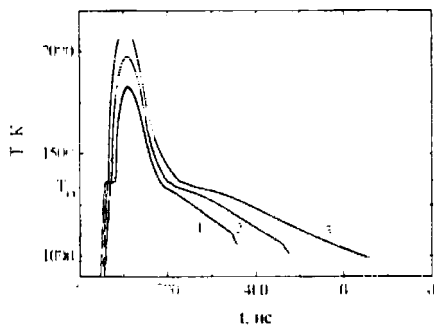


Рис. 1. Зависимость температуры поверхности CdTe при плотности энергии $E = 0,14$ (1), $0,17$ (2) и $0,21$ (3) Дж/см²

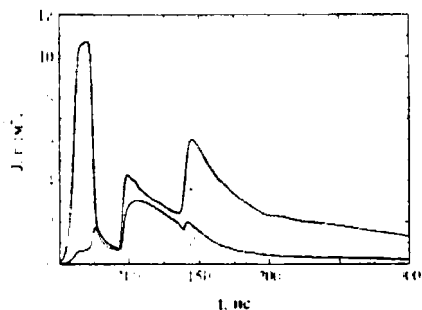


Рис. 2. Зависимость потока испаряющихся атомов Cd (1) и Te (2) от времени при $E = 0,17$ Дж/см²

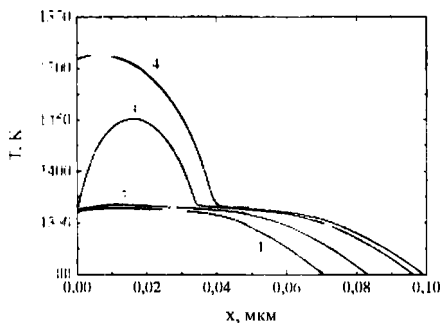


Рис. 3. Профили температуры при $E = 0,17$ Дж/см² в момент времени 66 (1), 69 (2), 73 (3), 74 (4) нс

стехиометрии в приповерхностной области. Как видно из рис. 2 заметное испарение атомов кадмия начинается при достижении температуры ≥ 1000 K, что приводит к достаточно интенсивному охлаждению поверхности облучаемого образца формируя тем самым немонотонный температурный профиль с максимальной температурой на глубине $\sim 0,01 - 0,02$ мкм (рис. 3). В результате

этого плавление начинается вблизи поверхности на глубине ~ 20 нм и распространение расплава происходит как к поверхности (рис. 4) со скоростью ~ 5 м/с, так и вглубь образца со скоростью ~ 10 м/с. К этому времени начинается движение границы раздела пар – расплав Z (рис. 4). Происходит обеднение компонентами приповерхностного слоя (рис. 2 и 5) и резкое уменьшение потоков испаряющихся атомов. В результате уменьшается немонотонность температурного профиля, увеличивается температура поверхности и диффузия компонент в расплаве. Скорость движения границы испарения достигает значений $\sim 0,4$ м/с.

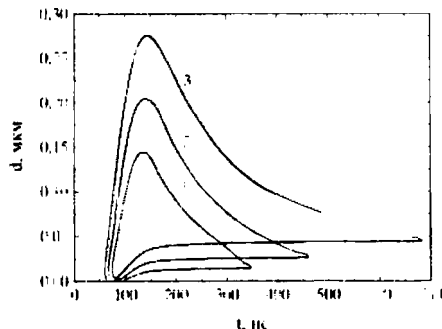


Рис. 4. Зависимость толщины расплавленного слоя CdTe от времени при $E = 0,14$ (1), $0,17$ (2), $0,21$ (3) Дж/см²

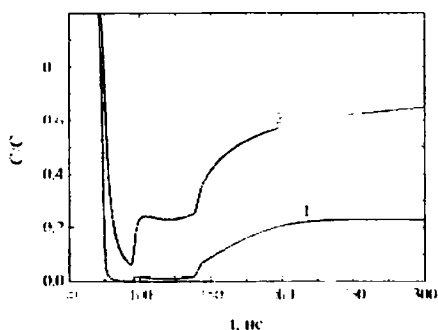


Рис. 5. Зависимость поверхностной концентрации Cd (1) и Te (2) от времени при $E = 0,17$ Дж/см²

По окончании действия лазерного импульса движение границы Z практически прекращается. В результате диффузии увеличивается поверхностная концентрация атомов кадмия, что вновь приводит к увеличению потока испарения Cd. На рис. 6 представлены распределения атомных долей компонентов CdTe в различные моменты времени. Видно, что на начальной стадии испарения (кривые 1 – 4) обогащение поверхностного слоя теллуром достаточно высокое ($> 0,9$). Однако к моменту завершения процесса кристаллизации образца в результате диффузии атомов кадмия в расплаве происходит уменьшение обогащения поверхности теллуром до 0,83.

Экспериментальное значение порога плавления при воздействии на поверхность CdTe излучения рубинового лазера с длительностью импульса 80 нс было определено $\sim 0,12$ Дж/см² [5]. Согласно проведенным расчетам при плотности

энергии излучения $0,1 \text{ Дж/см}^2$ расплав формируется вблизи поверхности на глубине 15 нм и не выходит на поверхность (рис. 7, кривая 1). Время существования жидкой фазы составляет $\sim 55 \text{ нс}$. Увеличение плотности энергии (кривая 2) приводит к испарению слоя толщиной 6 нм и выходу расплава на поверхность. На рис. 8 представлены экспериментальная [5] зависимость времени

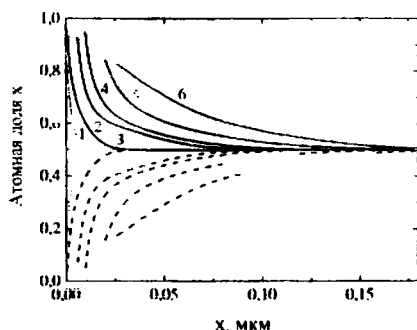


Рис. 6. Распределение атомной доли Te (сплошная) и Cd (штриховая) при $E = 0,17 \text{ Дж/см}^2$ в моменты времени 74(1), 77(2), 98(3), 108(4), 130(5) и 470 (6) нс

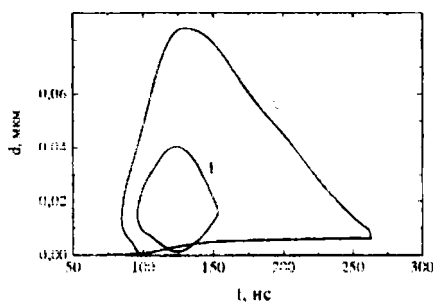


Рис. 7. Зависимость толщины расплавленного слоя CdTe от времени при $E = 0,1$ (1), $0,115$ (2) Дж/см^2

существования расплава от плотности энергии лазерного импульса и рассчитанные значения, полученные с учетом зависимостей температуры кристаллизации и скрытой теплоты фазового перехода от концентрации компонентов в расплаве CdTe (кривая 1) и для случая $T_m = 1365 \text{ К}$ и $L_m = 209 \text{ Дж/г}$ (кривая 2). Как видно из рисунка, лучшее согласие с экспериментальными данными получено в первом случае (кривая 1). Во втором случае (кривая 2) различие между рассчитанными значениями довольно значительно, причем с рос-

том плотности энергии это различие увеличивается.

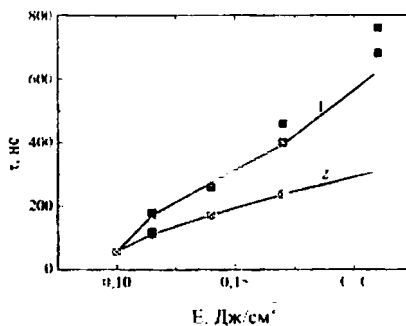


Рис. 8. Зависимость времени существования расплава от плотности энергии. ■ – эксперимент [17]

Заключение

Таким образом, результаты численного моделирования воздействия наносекундного излучения рубинового лазера на CdTe, показали, что интенсивное испарение приводит к охлаждению поверхности материала, формируя немонотонный профиль температурного поля с максимальной температурой, находящейся в объеме полупроводника на расстоянии $\sim 20 \text{ нм}$ от поверхности. Образовавшийся под поверхностью расплав, при плотностях энергии излучения превышающих пороговое значение, распространяется как к поверхности, так и в объем полупроводника. В результате испарения и диффузии компонентов CdTe в расплаве происходит обогащение приповерхностной области теллуром. Использование зависимостей температуры кристаллизации и скрытой теплоты плавления от концентрации компонентов в расплаве позволило получить качественное согласие с экспериментом по зависимости времени существования расплава от плотности энергии.

Список литературы

1. Головань Л.А., Кашкаров П.К., Лакеевков В.М. и др. // ФТТ. – 1998. – В. 40, № 2. – С.209.
2. Golovan L.A., Markov B.A., Kashkarov P.K. et al. // Solid State Comm. – 1998. – V. 108, № 10. – P.707.
3. Дзшман С. Научные основы вакуумной техники. - М.: Мир, 1964. 715 с.
4. Landolt-Bornstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. V. 5. – Berlin: Springer-Verlag, 1993. 466 p.
5. Ivlev G.D., Gatskevich E.I., Zhvavyi S.P. et al. // Proc. SPIE. – 2004. – V. 5449. – P.10.

NUMERICAL SIMULATION OF DYNAMICS OF PHASE TRANSITIONS INDUCED IN CDTE BY NANOSECOND LASER IRRADIATION

Anatolii Kovalev, Sergei Zhvavyi, Grigorii Zykov
Institute of Electronics of the National Academy of Sciences of Belarus,
22 Logoiskii trakt, 220090 Minsk, Belarus

The results of numerical simulation of influence of nanosecond radiation of ruby laser have shown that the process of evaporation greatly affects the dynamics of phase transitions in the near-surface region of CdTe. Intensive evaporation results in surface cooling of the material, forming a nonmonotone temperature profile with maximum temperature at the depth of $\sim 20 \text{ nm}$ from the surface. The melt formed under the surface at energy density of radiation exceeding threshold value extends in both directions to the surface and to the volume of semiconductor. As a result of evaporation and diffusion of components of cadmium telluride in the melt, superficial area is enriched with tellurium.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ K(Cl,Br) В ПОЛЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

А.М. Колодинский¹⁾, Н.Г. Валько²⁾, В.В. Война¹⁾

¹⁾ Учреждение образования «Гродненский государственный университет им. Я Купалы», тел.: +375-152-721508, e-mail: kolo@grsu.by

²⁾ Белорусский государственный университет, г. Минск, пр. Независимости, 4.

Рассмотрены особенности роста и строения смешанных кристаллов K(Cl, Br) из водных растворов в поле рентгеновского излучения с различной длиной волны ($\lambda=0,154$ нм и $\lambda=0,194$ нм). Исследовались скорость роста кристаллов, как в поле рентгеновского излучения, так и без него, а так же параметр решетки смешанных кристаллов на различных этапах роста.

Введение

Известно, что при образовании смешанных кристаллов K(Cl, Br) из расплавов происходит формирование неупорядоченного твердого раствора замещения [1]. При этом распределение замещающих анионов Cl⁻ и Br⁻ происходит статистически [2].

Проведенные ранее эксперименты по изучению влияния рентгеновского излучения на кинетику образования смешанных кристаллов из растворов [3] позволили сделать предположение, что на разных этапах кристаллизации примесь (в данном случае ионы Br⁻) включаются в матрицу основного вещества в различных количествах. Целью настоящей работы являлось выяснение механизма замещения анионов при получении смешанных кристаллов из водных растворов в поле рентгеновского излучения с различной длиной волны ($\lambda=0,154$ нм, $\lambda=0,1937$ нм).

Основная часть

Изучался параметр решетки, а так же скорость роста смешанных кристаллов переменного состава с концентрацией 20% и 80% KBr-H₂O в водном растворе KCl.

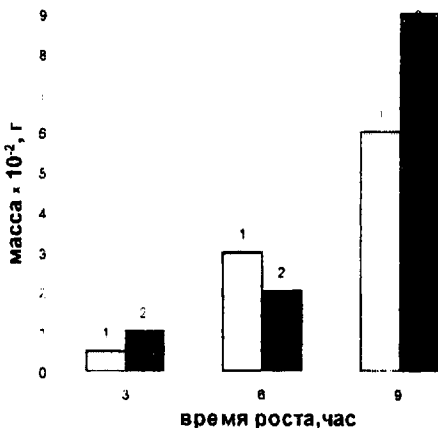


Рис.1. Весовой прирост на различных этапах роста смешанных кристаллов K(Cl, Br) из водных растворов с процентным содержанием KBr-H₂O 80% в растворе KCl. 1-необлученные; 2-кристаллы полученные в поле рентгеновского излучения с длиной волны $\lambda=0,154$ нм.

Изучение скорости роста проводилось по изменению веса кристалла с заданной концентрацией в поле рентгеновского излучения через равные промежутки времени (3 часа). Рост кристаллов осуществлялся на единичных затравках в термостатируемой кювете с постоянным переохлаждением 1,5 °С, как в поле рентгеновского излучения так и вне его. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась установка УРС 1-0, с напряжением на трубке 45 кВ и токе 15мА. Исследования проводились в поле рентгеновского излучения с длинами волн $\lambda=0,194$ нм и $\lambda=0,154$ нм (антिकाгоды Fe и Cu соответственно).

После извлечения кристаллов из растворов, они высушивались при температуре 80 °С. Исследование структуры смешанных кристаллов проводилось на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0, излучение Cu K α - фильтрованное.

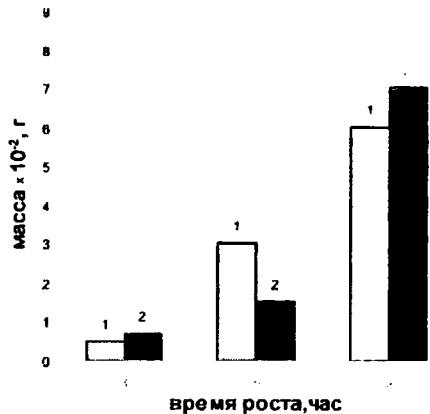


Рис.2. Весовой прирост на различных этапах роста смешанных кристаллов K(Cl, Br) из водных растворов с процентным содержанием KBr-H₂O 80% в растворе KCl. 1-необлученные; 2-кристаллы полученные в поле рентгеновского излучения с длиной волны $\lambda=0,194$ нм.

По результатам исследования изменения веса смешанных кристаллов на различных этапах роста было установлено, что для изучаемых концентраций скорость на начальном этапе роста облучаемых образцов (имеется ввиду, что скорость роста в первые три часа) выше, чем таких же кристаллов получаемых вне поля рентгеновского излучения. На рис.1 в качестве примера приведе-

на скорость роста смешанного кристалла с 80%-м содержанием $\text{KBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

На следующем этапе наблюдается обратная картина: скорость роста смешанных кристаллов получаемых в поле рентгеновского излучения ($\lambda=0,154$ нм) заметно уменьшается по сравнению с контрольными образцами. На третьем этапе роста виден разрыв в весовом приросте контрольных образцов и образцов, полученных в поле рентгеновского излучения. Скорость роста смешанных кристаллов получаемых в поле рентгеновского излучения выше, чем необлученных (рис.1).

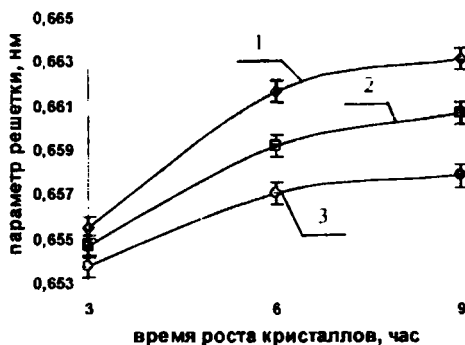


Рис.3. Зависимость параметра решетки смешанных кристаллов от времени роста; 1—кристаллы полученные в поле рентгеновского излучения с длиной волны $\lambda=0,194$ нм; 2—кристаллы полученные в поле рентгеновского излучения $\lambda=0,154$ нм; 3—контрольные кристаллы.

Аналогичная ситуация наблюдается для кристаллов полученных в поле рентгеновского излучения с длиной волны $\lambda=0,194$ нм (рис.2).

Анионы Cl^- в силу своей большей электроотрицательности по сравнению с анионами Br^- обладают лучшей способностью присоединять «чужие» электроны, чем анионы Br^- . Благодаря этой способности преимущественно они формируют решетку смешанных кристаллов до тех пор, пока раствор не будет обеднен ионами Cl^- (второй этап). На данном этапе, скорость роста веса не только замедляется, но и граничит с процессом растворения.

На следующем этапе скорость роста заметно повышается вследствие насыщения среды кристаллизации ионами Br^- .

Увеличение весового прироста для кристаллов полученных в поле рентгеновского излучения можно объяснить, тем что рентгеновское излучение способствует включению ионов Br^- в основ-

ную матрицу. При этом следует отметить, что с увеличением энергии излучения скорость роста кристаллов увеличивается.

Из анализа данных, полученных при расчете рентгенограмм видно, что параметр решетки на начальном этапе приближается к значению параметра решетки $a = 0,654 \div 0,656$ нм, соответствующему смешанным кристаллам с концентрацией 50-60% $\text{KBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$ в основном растворе (рис.3) [4]. С увеличением времени роста количество ионов Br^- на единицу объема раствора возрастает, в результате чего увеличивается количество встраиваемых в кристаллическую решетку анионов Br^- , а параметр решетки $\text{K}(\text{Cl}, \text{Br})$ стремится к значению параметра $a=0,663$ нм, соответствующему чистому KBr .

Как видно из рис.3, наименьший угол наклона кривой к оси времени наблюдается у кривой описывающей изменение параметра решетки со временем у контрольных кристаллов. Замещение анионов Cl^- и Br^- в данном случае происходит более или менее равномерно. Параметр решетки у кристаллов выращенных в поле рентгеновского излучения изменяется быстрее. Наклон кривых (на рис.3), описывающих данное изменение увеличивается с уменьшением энергии излучения.

Заключение

Таким образом, непосредственное действие рентгеновского излучения на сам кристалл (в данном случае мы не рассматриваем действие рентгеновского излучения на кристаллизационную среду) приводит к разрыхлению структуры смешанного кристалла. При формировании смешанных кристаллов $\text{K}(\text{Cl}, \text{Br})$ из водных растворов первыми встраиваются анионы Cl^- в силу своей большей электроотрицательности. Излучение способствует включению в решетку основного вещества анионов Br^- , которые обладают меньшей электроотрицательностью по сравнению с ионами Cl^- .

Список литературы

1. Репникова Е. А. // Кристаллография.— 2001.— Т46.— №1.— С.108
2. Пенкаля Т. Очерки Кристаллохимии.—Л.: Химия, 1974.— 496с.
3. Колодинский А.М., Валько Н. Г., Война В. В. // Веснік Гродн. дзярж. Універсітэта. — 2005.— Серья 2. — №1. — С.71.
4. Колодинский А. М., Соколовская Н.Г., Война В.В.// Взаимод. излучений с твердым телом: Материалы IV Международной конференции. — Мн., 2001.— С.158.

Исследования финансируются МО РБ.

THE FORMATION OF THE STRUCTURE OF MIXED CRYSTALS $\text{K}(\text{Cl}, \text{Br})$ IN THE FIELD OF THE X-RADIATION

A.M.Kolodinskiy¹⁾, N.G.Valko²⁾, V.V.Voina¹⁾

¹⁾Ynka Kupala State University of Grodno, 22, Ozheshko Street, Grodno, 230023, Belarus.

Tel.: +375-15-272-15-08; e-mail: kolo@grsu.unibel.by

²⁾Belarusian State University, Minsk, Pr. Pobediteley, 4

The singularities of growth and structure of mixed crystals $\text{K}(\text{Cl}, \text{Br})$ from the water solutions in the field of X-ray with different wavelengths ($\lambda=0,154$ нм и $\lambda=0,194$ нм) are considered. The rate of weight increase of the crystals in both the field of X-ray and without it and the lattice parameter of mixed crystals in different stages of growth were investigated.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ В СОЛИТОННОЙ МОДЕЛИ ДИСЛОКАЦИОННОГО ТРЕНИЯ В ОБЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛАХ

В.В. Красильников, С.Е. Савотченко

Белгородский государственный университет, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85, Российская Федерация; тел.: (0722)315988, kras@bsu.edu.ru; savotchenko@bsu.edu.ru

В рамках предложенной новой модели, использующей синус-уравнение Гордона для смещения дислокационных сегментов, рассчитаны средние энергетические потери, обусловленные внутренним трением колеблющейся дислокации. Рассмотрены случаи постоянного и гармонического внешнего воздействия на динамику дислокационного сегмента.

Введение

Динамические свойства и внутренняя микроструктура кристаллов под действием внешних гармонических нагрузок изучены достаточно хорошо [1]. Наибольший интерес представляют эффекты, обусловленные взаимодействием между радиационными дефектами и дефектами, существовавшими в материале до облучения, и в первую очередь с дислокациями.

В кристалле дислокацию, движущуюся сквозь сетку стопоров, будем рассматривать как совокупность колеблющихся сегментов. Обычно для описания динамики дислокационного сегмента, жестко закрепленного на соседних стопорах, используется приближение упругой струны, называемое струнной моделью [2,3].

Струнная модель часто используется с целью демонстрации физических явлений, порожденных изгибными колебаниями дислокации. Привлекательность этой модели заключается, в первую очередь, в ее простоте и в наглядности полученных с ее помощью результатов [4].

При описании поведения материалов под действием нагрузки важно знать закономерности поглощения энергии дефектами кристаллической решетки для определения демпфирующей способности материалов, их внутренней микроструктуры.

В данной работе для описания механизмов внутреннего дислокационного трения предложена модель, использующая неоднородное диссипативное синус-уравнение Гордона, в котором учитывается влияние рельефа Пайерлса на динамику колеблющейся дислокации. Поскольку в некоторых частных случаях такое уравнение допускает нахождение точных солитонных решений, то обобщение струнной модели можно назвать солитонной моделью.

Солитонная модель

Движение перегиба вдоль дислокации вызывает поперечное перемещение дислокации. Поэтому кинетика совокупности перегибов на дислокации определяет один из механизмов перемещения дислокации при низких приложенных напряжениях. Рассмотрим обобщение струнной модели, учитывающее влияние рельефа Пайерлса. Такую модель будем называть солитонной моделью дислокационного трения.

Пусть ось Ox направлена вдоль равновесного положения прямолинейной дислокации, а поперечное смещение дислокации происходит вдоль оси Oy . Тогда уравнение для поперечного сме-

щения дислокационного сегмента $u(x,t)$, закрепленного на концах, будет иметь вид:

$$m u_{tt} + \delta' u_t - T_0 u_{xx} + b \sigma_p \sin(2\pi u/a) = b \sigma(t). \quad (1)$$

Здесь $m = (\rho b^2/4\pi) \ln(L/b)$ – эффективная масса единицы длины дислокации, $T_0 = (Gb^2/4\pi) \ln(L/b)$ – коэффициент линейного натяжения дислокации, ρ – плотность, G – модуль сдвига кристалла, δ' – коэффициент дислокационного трения, b – длина вектора Бюргерса, $\sigma_p \sim 10^{-4} G + 10^{-2} G$ – напряжение Пайерлса, a – постоянная решетки вдоль оси Ox , $\sigma(t, \Phi)$ – внешнее напряжение, обусловленное облучением, $L \sim 10^4 b \sim 10^4 \cdot b$ – средняя длина дислокационного сегмента или колеблющейся дислокации.

Уравнение (1) представляет собой диссипативное неоднородное синус-уравнение Гордона. В некоторых частных случаях возможно получение его решений в явном аналитическом виде [5]. В [6] при описании свободного движения дислокации в поле потенциала Пайерлса в рамках обобщенной струнной модели было предложено использовать однородное дисперсионное синус-уравнение Гордона. Там было получено аналитическое выражение для поперечного смещения изгибающейся дислокации, с помощью которого продемонстрирована возможность снижения эффекта радиационного охрупчивания металлов.

Простая теория, позволяющая исследовать влияния малых возмущений на поведение солитонов (кинков и антикинков), описываемых синус-уравнением Гордона, разработана в работах [7,8]. Эта теория основана на разложении малого изменения профиля солитона по полной системе функций эрмитова дифференциального оператора, связанного с рассматриваемым уравнением. Для применения данной теории к уравнению (1), приведем его к безразмерному виду, сделав замену искомой функции и введя безразмерные переменные: $w = 2\pi u/a$, $\tau = t/t_0$, $\xi = x/x_0$, $x_0 = s_0 t_0$, $s_0^2 = T_0/m$, $t_0 = (am/2\pi b \sigma_p)^{1/2}$. В безразмерных величинах уравнение (1) примет вид:

$$w_{\tau\tau} + \gamma w_\tau - w_{\xi\xi} + \sin w = F(\tau), \quad (2)$$

где

$$\gamma = \delta t_0, \quad \delta = \delta'/m, \quad F(\tau) = \sigma(\tau)/\sigma_p.$$

Энергетические потери под действием постоянного облучения

Исследуем влияние постоянной внешней нагрузки $\sigma(t, \Phi) = \sigma_0$ ($\sigma_0 = \sigma_0(\Phi)$) – постоянное внешнее напряжение, обусловленное постоянным облучением) на неподвижный дислокационный сегмент.

В отсутствие внешней нагрузки уравнение (2) представляет собой однородное синус – уравнение Гордона [5], простейшее решение которого есть

$$w_0(\xi) = 4\text{arctg}(\exp \xi)$$

В рамках теории возмущений в [8] было получено решение уравнения (2) в предположении малости затухания γ и амплитуды внешнего воздействия $F_0 = \sigma_0/\sigma_p$. Решение уравнения (2), полученное по теории возмущений описывает динамику дислокационного сегмента:

$$w(\xi, \tau) = w_0(\xi) + \frac{1}{\delta} f_1(\xi) \psi_0(\tau) + \psi(\xi, \tau), \quad (3)$$

где функция $\psi_0(\tau)$ характеризует движение центра масс солитона, обладающего свойствами частицы в вязкой среде, движущейся под влиянием постоянной силы, $\psi(\xi, \tau)$ – вклад непрерывного спектра уравнения Шредингера, определяемый выражением:

$$\psi(\xi, \tau) = \int f_1(\tau) f_1(\xi) dk. \quad (4)$$

Исследование влияния функции непрерывного спектра уравнения Шредингера на динамику дислокационного сегмента в (4) требует проведения громоздких вычислений. В условиях теории возмущений такое влияние, как правило, невелико. Основной вклад внешнего воздействия характеризуется движением центра масс солитона:

$$\psi_0(t) = \frac{2\pi\sigma_0}{\sigma_p \delta l_0^2} (\delta t + e^{-\delta t} - 1). \quad (5)$$

Средняя энергия, диссипируемая дислокационным сегментом длины L в единице объема за некоторый промежуток времени T (период усреднения), может быть вычислена по формуле:

$$E_L = \frac{m}{2} \int_0^T \left[\int_0^L \left(\frac{\partial u(x,t)}{\partial t} \right)^2 dx \right] dt. \quad (6)$$

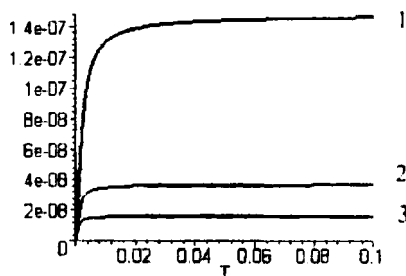


Рис. 1. Зависимости средней энергии E_L (Дж) от периода усреднения T (с) при $G=5 \cdot 10^{10}$ (Па), $\rho=10^{12}$ (м²), $v=2 \cdot 10^{10}$ (м), $b=2 \cdot 10^{10}$ (м), $\sigma_p=10^{-3} \cdot G$, $\sigma_0=10^{-1} \cdot G$, для различных значений коэффициента дислокационного трения δ (кг/м·с): (1) – $2 \cdot 10^{-5}$, (2) – $4 \cdot 10^{-5}$, (3) – $8 \cdot 10^{-5}$.

Используя (5), получим вклад центра тяжести дислокационного сегмента в среднюю диссипируемую энергию (6):

$$E_L = \frac{2A}{T\delta^3} \{2\delta T - 3 + e^{-\delta T} (4 - e^{-\delta T})\}, \quad (7)$$

где $A = (m a^2 s_0 \sigma_0^2 / 128 l_0^2 \sigma_p^2) \text{th}(L/x_0)$.

Характерные зависимости средней энергии E_L от периода усреднения T представлены на рис. 1.

Из (7) следует, что в установившемся режиме (при $T \rightarrow \infty$) средняя диссипируемая энергия $E_L = 4A/\delta^2$. Как видно из рис. 1, такое значение энергии установившегося режима достигается весьма быстро.

Энергетические потери при гармоническом режиме облучения

Будем считать теперь облучение гармоническим, которое порождает внешнее напряжение, меняющееся со временем по закону: $\sigma(t, \Phi) = \sigma_0 e^{i\omega t}$, где $\sigma_0(\Phi)$ – амплитуда внешнего напряжения, ω – частота внешнего воздействия.

Интересующий нас вклад центра тяжести дислокационного сегмента в диссипируемую энергию (6) определяется выражением

$$\psi_0(t) = \frac{2\pi F_0}{l_0^2 \omega (i\delta - \omega)} \left\{ e^{i\omega t} - 1 + \frac{i\omega}{\delta} (e^{-\delta t} - 1) \right\} \quad (8)$$

Поскольку возмущение в правой части (2) записано в комплексной форме, то вещественная часть (8) соответствует косинусоидальному напряжению $\sigma(t) = \sigma_0 \cos \omega t$, а мнимая часть (8) – синусоидальному $\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t$. Поэтому следует вычислять среднюю диссипируемую энергию отдельно для таких воздействий. Используя (8), получим вклад центра тяжести дислокационного сегмента в среднюю диссипируемую энергию (6) при воздействии напряжения $\sigma(t) = \sigma_0 \cos \omega t$:

$$E_L = \frac{A}{\omega T (\delta^2 + \omega^2)^2} \{ 2\omega [T(\delta^2 + \omega^2) - 2\delta] \cdot (\delta^2 - \omega^2) \sin 2\omega T - 2\delta \omega \cos 2\omega T + 2\delta \omega e^{-\delta T} (4 \cos \omega T - e^{-\delta T}) \}, \quad (9)$$

а при воздействии напряжения $\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t$:

$$E_L = \frac{A}{\delta \omega T (\delta^2 + \omega^2)^2} \{ 2\omega \delta T (\delta^2 + \omega^2) - \delta^2 + \omega^2 \} - \delta [(\delta^2 - \omega^2) \sin 2\omega T - 2\delta \omega \cos 2\omega T] - 2\omega^2 e^{-\delta T} (4\delta \sin \omega T + \omega e^{-\delta T}). \quad (10)$$

Характерные зависимости средних энергий (9) и (10) от частоты гармонического внешнего воздействия представлены на рис. 2.

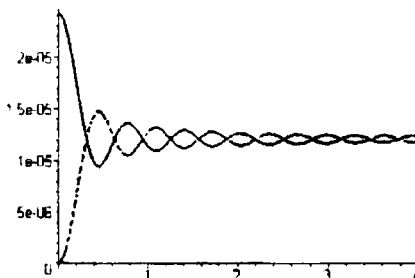


Рис. 2. Зависимости средних энергий E_L^C (Дж) (сплошная линия) и E_L^S (Дж) (пунктирная линия) от частоты гармонического внешнего воздействия ω (с) за период $T=5$ (с) при $G=5 \cdot 10^{10}$ (Па), $\rho=10^{12}$ (м²), $v=2 \cdot 10^{10}$ (м), $b=2 \cdot 10^{10}$ (м), $\sigma_p=10^{-3} \cdot G$, $\sigma_0=10^{-1} \cdot G$, $\delta'=5 \cdot 10^{-5}$ (кг/м·с).

В случае, когда внешняя нагрузка становится постоянной из (9) при $\omega=0$ следует, что средняя диссипируемая энергия E_L^C совпадает с выраже-

нием (7), а $E_L^s=0$. В установившемся режиме (при $T \rightarrow \infty$) из (9) и (10) следует, что при синусоидальном и косинусоидальном внешнем напряжении получается одно и тоже значение средней диссипируемой энергии:

$$E_i^s(\infty) = E_i^c(\infty) = \frac{2A}{\delta^2 + \omega^2} \quad (11)$$

При конечных величинах T средняя диссипируемая энергия осциллирует вблизи значения (11) установившегося режима.

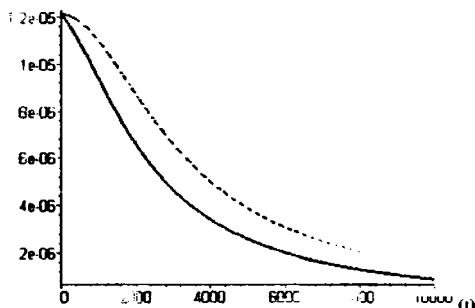


Рис. 3. Зависимости средних энергий E_L^s (Дж) (сплошная линия) и E_L^c (Дж) (пунктирная линия) от частоты гармонического внешнего воздействия ω (с) за период $T=2\pi/\omega$ (с) при $G=5 \cdot 10^{10}$ (Па), $\rho=10^{12}$ (м⁻²), $a=2 \cdot 10^{-10}$ (м), $b=2 \cdot 10^{-10}$ (м), $\sigma_0=10^{-3} \cdot G$, $\alpha_0=10^{-1} \cdot G$, $\delta'=5 \cdot 10^{-5}$ (кг/м·с).

Особое значение имеет вычисление средней диссипируемой энергии за время, равной периоду внешнего гармонического напряжения, то есть при $T=2\pi/\omega$. В этом случае из (9) и (10) получают выражения:

$$E_i^s(\omega) = E_i^s(\infty) \left(1 + \frac{\delta \alpha [e^{-2\pi \delta \omega} (4 - e^{-2\pi \delta \omega}) - 3]}{2\pi(\delta^2 + \omega^2)} \right) \quad (12)$$

$$E_i^c(\omega) = E_i^c(\infty) \left(1 + \frac{\omega^3 (1 - e^{-2\pi \delta \omega})}{2\pi \delta (\delta^2 + \omega^2)} \right) \quad (13)$$

ENERGY LOSSES OWING TO DISLOCATION FRICTION IN SOLITON MODEL OF IRRADIATED MATERIALS

Vladimir Krasilnikov and Sergey Savotchenko

Belgorod State University, Pobeda St., 85, Belgorod 308015, Russia Federation, phone (0722)315988, e-mail: kras@bsu.edu.ru; savotchenko@bsu.edu.ru

Here is proposed the new model based on sin-Gordon equation for a dislocation segment displacement. Average energy losses owing to internal friction of dislocation oscillations are calculated. Dislocation segment dynamics under external both constant and harmonic strength is considered.

Характерные зависимости средних энергий (12) и (13) от частоты гармонического внешнего воздействия представлены на рис. 3.

Заключение

В работе предложена новая модель дислокационного трения, позволяющая учесть влияние рельефа Пайерлса на энергию колеблющейся дислокации. Рассчитаны средние значения диссипируемой энергии в режиме постоянного облучения и в режиме облучения, амплитуда воздействия которого меняется по гармоническому закону.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов БелГУ, РФФИ № 03-02-16263, № 05-02-16663.

Список литературы

1. Новик А., Бери Б // Релаксационные явления в кристаллах. М.: Атомиздат, - 1975. 472 с.
2. Гранато А., Люкке К. // Ультразвуковые методы исследования дислокаций. М.: Изд-во иностр. лит., - 1963.
3. Троицкий О.А., Штейнберг В.Г. // Радиационная физика прочности металлических кристаллов. М.: Атомиздат, - 1969. 80 с.
4. Косевич А.М. // Дислокации в теории упругости. Киев: Наукова думка, - 1978. 220 с.
5. Додд Р., Эйлбек Дж., Гиббон Дж., Моррис Х. // Солитоны и нелинейные волновые уравнения. Пер. с англ. М.: Мир, - 1988. 694 с.
6. Неклюдов И.М., Воеводин В.Н., Ожигов Л.С., Руденко А.Г., Пархоменко А.А., Красильников В.В., Савотченко С.Е. // Известия Тульского гос. ун-та. Серия «Физика», - 2004. - Вып. 4. - С. 93.
7. Fogel M.B., Trullinger S.E., Bishop A.R., Krumhansl J.A. // Phys. Rev. Lett. - 1976. - Vol.36. - N24. - P.1411.
8. Fogel M.B., Trullinger S.E., Bishop A.R., Krumhansl J.A. // Phys. Rev. - 1977. - Vol.15. - N3. - P.1578.

ИЗМЕНЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В.А.Лиопо, А.Ю.Иванов, С.В.Васильев, А.А.Дрозд

Учреждение образования «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы»
230023 ул. Ожешко 22, Гродно, Беларусь, e-mail liopo@grsu.by

Повышение степени дефектности металлов (Al, Cu, Ag, Pb) после их лазерного облучения, зафиксированное методом поликристаллической рентгеновской дифрактометрии, проявляется в том, что увеличиваются флуктуации узлов обратной решетки вокруг их идеальных положений. Расчет функций радиального распределения атомной плотности подтверждает этот вывод. В зоне облучения в металлах с точечной группой $m\bar{3}m$ происходят искажения элементарных ячеек, что приводит к возникновению микронапряжений и вызывает изменение физико-механических свойств металлов.

Введение

Лазерная обработка, как способ улучшения технологических характеристик металлических изделий, широко используется в промышленных условиях. Однако, механизмы изменения физико-механических свойств металлов (например, твердости) требуют дополнительного изучения. В работе [1] описаны результаты экспериментальных и теоретических исследований возбуждения упругих колебаний в металлах при действии на них лазерного излучения с большой плотностью мощности. Было установлено, что при сравнительно небольших размерах пятна фокусировки лазерного луча (~ 3 мм.) возможно возбуждение собственных колебаний даже в достаточно больших образцах с толщиной до 10 мм. и с площадью до 25×25 см².

Исследования показали, что временная зависимость давления σ_{zz} , регистрируемая на расстоянии $l \geq 20$ см. от облучаемой поверхности (указанное расстояние определяется толщиной мишени), имеет вид единичного импульса, причем длительности акустического и падающего на образец лазерного импульсов практически совпадают.

При действии светового излучения на металлический образец толщиной $l \sim 0,1-1,0$ см. временная зависимость давления σ_{zz} имела осциллирующий вид. При этом длительность первого полупериода колебаний определялась длительностью лазерного импульса $2t$. Длительность следующих полупериодов не зависела от t и определялась диаметром пятна фокусировки лазерного излучения $2r$ и глубиной образовавшегося на поверхности мишени кратера d . При этом длина зарегистрированной акустической волны λ во много раз превышала как d , так и r . При специальном закреплении образца наблюдались также акустические колебания с частотой, близкой к одной из собственных частот мишени, зависящей от способа закрепления образца.

В работе [1] показано, что неупругая область процесса имеет форму сферического сегмента, ось которого (ось Z цилиндрической системы координат) направлена вдоль лазерного луча, а диаметр основания равен диаметру кратера $2r$. Следовательно, упругой зоной процесса можно считать полупространство $z > h$, из которого «вы-

резан» сферический сегмент радиусом $R = r^2 / 2d$ и высотой $h = R - d$. В этом полупространстве вектор смещения в акустической волне может быть разложен на продольную и поперечную составляющие. Все это вместе с локальным нагревом может привести к тому, что кубическая ячейка в кристаллах с точечной группой $m\bar{3}m$ может искажаться, причем увеличение размера ячейки в области облучения может быть и в перпендикулярном и параллельном поверхности поликристалла направлениях. В идеальном кристалле значение параметра ячейки, определяемое квадратичной формулой, не зависит от кристаллографического индекса рефлексов, полученных рентгенографическими методами. В реальных кристаллах флуктуации параметров ячейки $a(hkl)$ могут существенно превышать погрешности эксперимента.

Влияние структурных дефектов на положение узлов обратной решетки

Наличие структурных дефектов в кристаллах приводит к искажениям их элементарных ячеек. Если в идеальном кубическом кристалле распределение a -параметра ячейки описывается дельта-функцией, то в реальных (дефектных) кристаллах статистическое распределение $P(a)$ описывается функцией с ненулевой дисперсией. Изменение положения рефлексов на рентгенограмме, обусловленное смещением узлов обратной решетки от их идеальных положений, можно проиллюстрировать следующей моделью.

Пусть имеется кристалл с весьма совершенной спайностью, в котором беспорядочно чередуются слои с размерами d_i ($i = 1, 2, \dots, N$). Такие структуры называются смешаннослойными и встречаются, например, в глинистых минералах [2].

Для примера возьмем кристалл, у которого $n=2$. В качестве рассеивающих центров будем рассматривать указанные слои. Обычно плоскости совершенной спайности совпадают с плоскостью (ху) кристаллографической системы координат. Следовательно, эти рефлексы имеют кристаллографические индексы 001. Пусть их рассеивающие способности удовлетворяют условию:

$$F_1(001) = F_2(001) = F(001). \quad (1)$$

В идеальном слоистом кристалле ($n=1$) $d(00l)$ образуют целочисленные серии. На практике это условие нарушается.

Интенсивность рентгеновского рефлекса при выполнении условия (1) определяется формулой

$$I(S) = \sum F(S) \cdot F^*(S) \Lambda_{\alpha\beta} \exp 2\pi i S x_{\alpha\beta}. \quad (2)$$

где S – вектор обратного пространства равный $S = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$, $x_{\alpha\beta}$ – линейная комбинация d_1 и d_2 , $\Lambda_{\alpha\beta}$ – «встречаемость» пакета слоев с размером $x_{\alpha\beta} = \lambda d_1 + \beta d_2$. В формуле (2) не учитываются факторы, влияющие на интенсивность, которые, в большинстве случаев, табулированы.

Для случайного распределения слоев d_1 и d_2 справедливо условие:

$$\Lambda_{\alpha\beta} = C_{\alpha+\beta}^{\alpha} P^{\alpha} (1-P)^{\beta}, \quad (3)$$

Очевидно, что если $\alpha > 0$, то и $\beta > 0$, и, если $\alpha < 0$, то $\beta < 0$. Значит.

$$I(S) = F^2(S) \sum_{\alpha, \beta} C_{\alpha+\beta}^{\alpha} P^{\alpha} (1-P)^{\beta} \cdot \left\{ \left[\exp 2\pi i S d_1 \right]^{\alpha} \cdot \left[\exp 2\pi i S d_2 \right]^{\beta} + \left[\exp(-2\pi i S d_1) \right]^{\alpha} \cdot \left[\exp(-2\pi i S d_2) \right]^{\beta} \right\} - 1 \quad (4)$$

Для экстремальных точек функции $I(S)$ из условия (4) следует

$$\sin 2\pi S d_1 = - \frac{(1-P)d_2}{P d_1} \sin 2\pi S d_2. \quad (5)$$

При $(1-P) \ll P$ в графическом решении уравнения (5) точки пересечения функций

$$y_1 = \sin 2\pi S d_1, \quad (6)$$

$$y_2 = \frac{(1-P)d_2}{P d_1} \sin 2\pi S d_2, \quad (7)$$

лежат вблизи d_1 .

Влияния трехмерного разупорядочения на положения узлов обратной решетки можно рассмотреть по аналогичной методике, взяв в качестве центра рассеяния отдельную ячейку кристалла. Тогда интенсивность рефлекса, как и в формуле (2), определяемая с точностью до факторов-множителей, примет вид

$$I(S) = \sum_j \sum_k \Lambda_{jk} F_j F_k^* \exp 2\pi i S r_{jk} \quad (8)$$

где F_j – структурная амплитуда j -той ячейки,

r_{jk} – вектор, соединяемый центры j -той и k -той ячеек,

Λ_{jk} – «встречаемость» вектора r_{jk} .

Если в трехмерной структуре имеются ячейки двух типов, распределенные статистически, то (см (3)).

$$\Lambda_{jk} = C_{j+k}^j P_1^j P_2^k.$$

Здесь P_1 , P_2 – концентрации ячеек типа 1 и 2 соответственно, то есть $P_1 + P_2 = 1$.

Для ячеек трех типов (j, k, n) получим

$$\Lambda_{jkn} = C_{j+k+n}^{j,k,n} P_1^j P_2^k P_3^n. \quad (9)$$

Ограничимся случаем $n = 2$, тогда (см.5)

$$P_1 \sin 2\pi r_1 S + P_2 \sin 2\pi r_2 S = 0. \quad (10)$$

Следовательно, при анализе структуры кристаллов методом порошковой рентгеновской дифрактометрии по распределению параметров ячеек, определенных по различным рефлексам, то есть с различными значениями S , можно получить качественный критерий оценки степени отклонения этой структуры от идеальной модели [3].

Таблица
Сравнение рентгенограмм металлов до (1) и после (2) облучения. \bar{a} , a_{\min} , a_{\max} соответственно среднее наименьшее и наибольшее значения параметров ячеек определенных по всем экспериментальным рефлексам. σ – среднеквадратичное отклонение a -параметров от среднего значения.

		\bar{a}	a_{\min}	a_{\max}	Δa	σ
Al	1	4.041	4.036	4.046	0.010	0.004
	2	4.038	4.020	4.059	0.039	0.037
Cu	1	3.597	3.589	3.605	0.016	0.006
	2	3.600	3.587	3.625	0.038	0.006
Ag	1	4.086	4.082	4.090	0.008	0.003
	2	4.087	4.072	4.105	0.033	0.010

В таблице приведены результаты обработки рентгеновских дифрактограмм поликристаллических образцов Al, Cu, Ag до и после их лазерного облучения. Излучение $Cu K_{\alpha}$ – фильтрованное. Из приведенных в таблице результатов видно, что после лазерной обработки действительно наблюдается достоверное увеличение отклонений узлов обратной решетки от их идеальных положений. В нашем случае, когда исследуется поликристалл, обратное пространство имеет вид концентрических сфер, радиусы которых варьируют, что и приводит к большему разбросу a -параметра после лазерного облучения по сравнению с исходным кристаллом. Исходный кристалл также имеет дефекты, но степень дефектности возрастает под действием лазерного облучения.

Изменения функций радиального распределения атомной плотности металлов после их лазерного облучения

Для более детального изучения характера структурных изменений необходимо изучать не

только положения, но и интенсивности рентгеновских рефлексов, для чего была использована методика, описанная в работах [3,4]. Суть этой методики заключается в том, что функция Патерсона $P(u)$ как самосвертка функции электронной плотности является фурье-трансформантой фактора рассеяния [5].

$$P(\vec{u}) = \frac{1}{V} \int_V \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r} - \vec{u}) d\vec{r}, \quad (11)$$

$$P(\vec{u}) = \int F^2(s) \cos 2\pi S u dS, \quad (12)$$

где \vec{u} – вектор, связывающий два рассеивающих центра с радиус-векторами \vec{r} и $(\vec{r} - \vec{u})$, V – рассеивающий объем, S – вектор обратного пространства (см.(2)).

При использовании поликристаллической рентгеновской дифрактометрии необходимо усреднить функцию $P(u)$ по сфере с радиусом S в обратном пространстве. В этом случае формула (11) примет вид

$$\langle P(u) \rangle = \int_S F^2(S) \frac{\sin 2\pi S u}{2\pi S u} dS \quad (13)$$

По этой формуле и проводился расчет корреляционных составляющих функций радиального распределения атомной плотности [5]. Эти функции в качестве примера приведены для кристаллов меди на рисунке 1, на котором расчетные межатомные векторы меди ($a = 3,62 \text{ \AA}$) отмечены на оси абсцисс вертикальными отрезками. Видно, что первые три максимума для необлученного кристалла в определенной мере соответствуют теоретическим значениям для межатомных векторов, хотя их высоты (площади) отличаются от теоретических. Для облученных образцов наблюдается размытие максимумов функций радиального распределения. Искажения кубических ячеек вследствие увеличения дефектности под действием лазерного излучения могут преобразовать их в параллелепипеды с более низкой симметри-

ей. Аналогичные результаты были получены для Al, Ag, Pb.

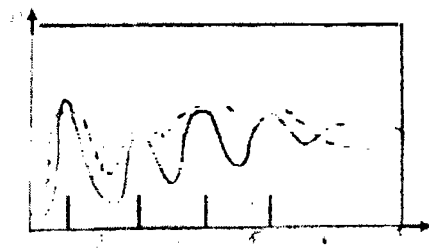


Рис. 1. Корреляционные функции необлученного (сплошная линия) и облученного (пунктир) поликристалла меди

Заключение

Описанные результаты экспериментов не противоречат представлениям о возникновении искажений ячеек металла в областях, подвергшихся лазерному излучению. Это приводит к появлению механических микронапряжений, что может сопровождаться изменением рельефа поверхности и объясняет увеличение микротвердости. При комнатной температуре после $200 \div 400$ часов возможна релаксация, и корреляционные функции практически совпадают с наблюдаемыми для необлученных образцов. Изменения рельефа поверхности металлов (гофрировка) в ряде случаев наблюдалось экспериментально методом атомно-силовой микроскопии.

Список литературы

1. Иванов А.Ю., Недолугов В.И. // Квантовая электроника 1989. – т.18. № 4. - С.801.
2. Рентгенография основных типов породообразующих минералов (Ред. В.А.Франк-Каменецкий) Л.: Недра. 1983. 359 с.
3. Лиопо В.А., Иванов А.Ю., Война В.В. и др. / ВИТТ-2003. – С.86.
4. Лиопо В.А., Война В.В. Рентгеновская дифрактометрия. Гродно: ГрГУ. 2003. 176 с.
5. М.Бюргер. Структура кристаллов и векторное пространство. М.:ИИЛ. 1961. 384 с.

THE CHANGES OF CRYSTAL STRUCTURE OF METALS AFTER LASER IRRADIATION ACTION

V.A.Liopo, A.Yu.Ivanov, S.V.Vasil'ev, A.A.Drozd
Grodno state university. 230023 Ozeshko str. 22
Grodno, Belarus. E-mail liopo@grsu.by

It was investigated the positions and intensities of polycrystalline x-ray reflexes of metals (Ag, Al, Cu, Pb) after their laser action. The correlation functions of metals before and after irradiation are different. The changes of statistical distributions of experimental a-parameters of lattices and correlation functions are in keeping with models of noncubic structure appearance.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА МАГНИТОМЕХАНИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

В.А.Макара, Л.П.Стебленко, Ю.Л.Кольченко, С.Н.Науменко,
О.А.Патран, А.О.Подольян, Л.Н.Верховая

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
проспект Академика Глушкова 2, корпус 1, 03680, Киев, Украина,
тел: в (044) 526 23 26, E-mail: Yu_L_Kolchenko@univ.kiev.ua

В работе обнаружено, что предварительная обработка кристаллов кремния при помощи рентгеновских лучей, поляризованного света и ультразвука приводит к изменению микротвердости. Установлено, что в кристаллах кремния, подвергнутых указанным обработкам, изменяется величина и характер релаксации магнитомеханического эффекта, появление которого связано с действием магнитного поля.

Введение

При магнитном действии в немагнитных кристаллах проявляются изменения микротвердости, которые классифицируют как магнитомеханический эффект (ММЭ) [1]. Как было установлено в наших исследованиях [2, 3], магнитомеханический эффект носит обратимый характер и со временем релаксирует. Поскольку магнитная релаксация, как и другие релаксационные процессы, существенно зависит от структуры твердого тела и наличия в нем разнообразных дефектов, то можно предположить, что время магнитной релаксации можно изменять при помощи некоторых внешних факторов, в частности, при использовании технологической обработки. В этом контексте возникает интерес к влиянию рентгеновской обработки (РО) на характер магнитомеханического эффекта. Известно, что некоторые из дефектов, которые образуются в кристаллах в процессе рентгеновского облучения, обладают парамагнитными свойствами. Кроме рентгеновского способа влияния на структурное состояние и свойства материалов, широко известный также оптический способ влияния. На наш взгляд, происходящая под действием излучения эволюция структуры приповерхностного слоя кристалла, которая, как известно, приводит к изменению микротвердости и появлению фотомеханического эффекта (ФМЭ), должна сказываться также и на характере ММЭ. Наряду с различными вариантами обработки кристаллов с помощью рентгеновских лучей и облучения светом применяется также и ультразвук (УЗ) как метод обработки. На сегодняшний день накоплены многочисленные данные об эффективности влияния ультразвуковой обработки (УЗО) на микродефектную структуру полупроводников. Подобные процессы могут приводить к аномальному поведению поверхностного слоя, что в свою очередь, может влиять на микротвердость, как непосредственную характеристику микромеханических свойств приповерхностных слоев, а следовательно, и на ММЭ.

В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы было изучение возможностей использования рентгеновского излучения, поляризованного света и ультразвука для контролируемой перестройки структурных дефектов и, соответственно, возможностей использования данных обработок как фактор влияния на структурно-зависимый магнитомеханический эффект.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Проведенные экспериментальные исследования показали, что рентгеновская обработка, которая проводится перед магнитной обработкой (МО), приводит, во-первых, к тому, что процесс релаксации ММЭ протекает более инерционно, чем спад ММЭ при отсутствии РО, а во-вторых, проведение дополнительной РО приводит к появлению в образцах Si некоторого остаточного ММЭ (Рис. 1).

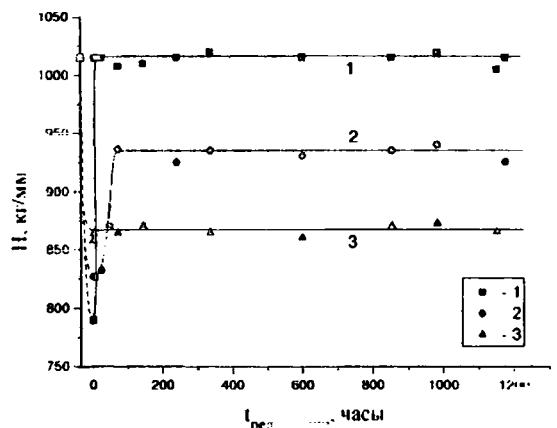


Рис. 1. Релаксация микротвердости кристаллов кремния p-типа проводимости:

□ – микротвердость исходных (эталонных) образцов Si;
1 – образцы Si, прошедшие магнитную обработку;
2 – образцы Si, прошедшие двойную обработку – рентгеновскую и магнитную;
3 – образцы Si, прошедшие рентгеновскую обработку.

Обнаруженное в нашей работе явление замедления (торможения) релаксации ММЭ после облучения рентгеновскими квантами кристаллов кремния может быть связано с взаимодействием образованных в результате рентгеновской обработки радиационных дефектов (РД) с теми дефектами, которые образуются в результате магнитной обработки, и которые, собственно, являются причиной появления ММЭ. При рассмотрении влияния РД на ММЭ и на процесс его релаксации следует принять во внимание вопрос об отжиге РД. Как известно, отжиг РД может соответствовать нескольким механизмам: а) миграция дефектов на стоки; б) образование более сложного дефекта; в) диссоциация комплекса. На вышеописанные процессы генерации и отжига РД, ко-

торые вызваны РО, накладываются процессы, стимулированные МО, которая проводится сразу после РО. Можно предположить, что под действием магнитного поля (МП) происходит дальнейшее превращение РД. В частности, можно сделать предположение о связывании метастабильного А-подобного дефекта, образующегося при МО [4], с радиационными дефектами (например, вакансиями). Результатом такой междодефектной реакции может быть образование нового мало-подвижного комплекса «А-подобный дефект + РД». Одним из возможных вариантов такого рода комплекса, на наш взгляд, может быть комплекс «кислород – дивакансия» (O-V₂). Вероятно, отжиг радиационного А-дефекта, который можно представить в виде схематической реакции: $VO_M \rightarrow V + O_M$ (V – вакансия, O_M – междоузельный кислород) и отжиг комплекса «А-подобный дефект + РД» в соответствии с реакцией: $V_2O_M \rightarrow V_2 + O_M$ является более длительным во времени, чем отжиг изолированного метастабильного А-подобного дефекта. Последнее является причиной замедления релаксации ММЭ и причиной появления остаточного ММЭ в кристаллах Si, которые прошли предварительную РО. Следует указать еще на одну вероятную причину, которая лежит в основе отличий в характере релаксации ММЭ, вызванного действием одного лишь магнитного поля, и ММЭ, который возникает в кристаллах Si в результате двойного действия рентгеновского облучения и МП. Вероятно, на процессе релаксации микротвердости (Н) в кристаллах Si, которые прошли магнитную обработку, сказывается и кинетика спин-зависимых реакций между различными типами дефектов. Комплексы А-подобных дефектов, образованных в результате МО, и комплексы, образованные вследствие двойной обработки (РО+МО), а именно комплексы, в состав которых, кроме А-подобных центров, входят радиационные дефекты, имеют различную природу. В соответствии с этим, характер спин-зависимых реакций между дефектами в указанных комплексах должен быть тоже разным. Перечисленные отличия и фиксировались нами экспериментально в виде отличий в характере релаксационных зависимостей $H(t_{\text{рел}})$ в образцах, которые прошли только МО и в образцах, которые поддавались двойной обработке (РО + МО).

При исследовании влияния поляризованного света (ПС) на ММЭ (Рис. 2) были обнаружены следующие закономерности указанного влияния.

В отличие от образцов, которые поддавались РО, в образцах, которые облучались поляризованным светом, наблюдается более существенное влияние облучения светом на величину микротвердости, а следовательно, и на величину ММЭ. Вместе с этим, после двойной обработки (обработка ПС + МО) не наблюдается пролонгации (т.е. увеличения времени релаксации) ММЭ в результате действия света. В основе обнаруженных под действием света эффектов могут лежать следующие механизмы. Образованные при облучении поляризованным светом комплексы «бор + вакансия» в термодинамическом отношении неустойчивы, они быстро отжигаются (распа-

даются) при комнатной температуре [5]. Подтверждением того, что образованные при освещении комплексы радиационных дефектов «бор + вакансия» - нестабильны, есть то, что указанные комплексы не могут повлиять на увеличение времени существования ММЭ в отличие от устойчивых комплексов дефектов «кислород + вакансия» (А-центры), которые образуются при РО.

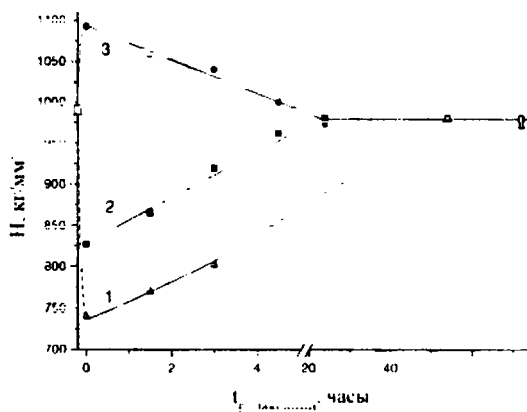


Рис. 2. Релаксация микротвердости кристаллов кремния р-типа проводимости:

□ – микротвердость исходных (эталонных) образцов Si;
 1 – образцы Si, прошедшие магнитную обработку;
 2 – образцы Si, прошедшие двойную обработку – поляризованным светом и магнитную;
 3 – образцы Si, прошедшие обработку поляризованным светом.

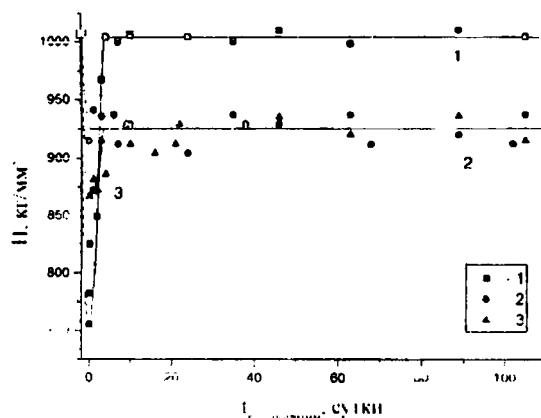


Рис. 3. Релаксация микротвердости кристаллов кремния р-типа проводимости:

□ – микротвердость исходных (эталонных) образцов Si;
 1 – образцы Si, прошедшие магнитную обработку;
 2 – образцы Si, прошедшие двойную обработку – ультразвуком и магнитную;
 3 – образцы Si, прошедшие обработку ультразвуком.

Рассмотрим теперь влияние ультразвуковой обработки на ММЭ (Рис. 3). Предварительная УЗО влияет как на изменение величины ММЭ, так и на характер его релаксации. Благодаря УЗО в кристаллах Si появляется остаточный ММЭ, который существует на протяжении длительного времени, - более 100 суток. Установленный в работе длительный характер релаксации ММЭ в кристаллах, которые прошли предварительную УЗО, может быть обусловлен влиянием нескольких

факторов. К этим факторам следует отнести, во-первых, протекание процессов многостадийной релаксации дефектов, образованных в ходе двойной обработки (УЗО+МО), а во-вторых, протекание в кремнии после указанной обработки довольно сложных спин-зависимых процессов.

Заключение

Таким образом, проведенные на кристаллах кремния экспериментальные исследования позволили обнаружить уникальную чувствительность магнетомеханического эффекта, в частности, процесса его релаксации к рентгеновской и

ультразвуковой обработкам, а также к обработке поляризованным светом.

Список литературы

1. Головин Ю.И. // ФТТ. – 2004. – Т.46, №5. – С.769.
2. Макара В.А., Кольченко Ю.Л., Стебленко Л.П., Руденко О.В., Науменко С.М. // Вісник КУ, Серія: Фіз-мат. науки. – 2003. - № 1. – С.377.
3. Макара В.А., Драненко А.С., Кольченко Ю.Л., Стебленко Л.П. // Металлофизика и новейшие технологии. – 2004. – Т.26, №4. – С.509.
4. Левин М. Н., Зон Б. А. // ЖЭТФ. – 1997. – Т.111, №4. – С.1373.
5. Бургузн Ж., Ланно М. Точечные дефекты в полупроводниках. – Москва: Мир, 1985. 304 с.

RESEARCH OF THE INFLUENCE OF EXTERNAL FACTORS ON THE MAGNETOMECHANICAL EFFECT

V.A.Makara, L.P.Steblenko, Yu.L.Kolchenko, S.M.Naumenko,
O.A.Patran, A.O.Podolyan, L.M.Verhovaya

Physics Faculty, Taras Shevchenko Kyiv National University, Prospekt Glushkova 2, Building 1, 03680 Kyiv, Ukraine, tel. 8 (044) 526 23 26, E-mail: Yu_L_Kolchenko@univ.kiev.ua.

The influence of external factors on the magnetomechanical effect (MME) is studied in this work. The contribution in microhardness change of different structural defects which were generated by X-rays, polarized light and ultrasound is determined.

ТРАНСФОРМАЦИЯ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

С.А.Плескач, С.В.Авдейчик, В.В.Гаврилова

Научно-исследовательский институт материаловедения и ресурсосберегающих технологий УО «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы», Беларусь, 230023, г. Гродно, ул. Ожешко, 22, тел. 33 41 69, aleks@grsu.by

Исследовано влияние различных видов высокоэнергетического излучения (коротко-импульсного лазерного и ионного) на морфологию термопластичных полимерных материалов различного состава. Установлен эффект формирования развитой структуры поверхностного слоя, обусловленный процессами «травления» и «кристаллизации». Разработана технология формирования специфической морфологии поверхности, обеспечивающая изменение адгезионных, прочностных и триботехнических характеристик термопластов.

Введение

В современном полимерном материаловедении широко применяют высокоэнергетические воздействия ИК-излучением, ионизирующими излучениями (γ -излучением, рентгеновским), потоками заряженных ионов, низкотемпературной плазмой и т.п. [1-11]. Основная цель такой обработки состоит не только в придании специфического адгезионно активного рельефа поверхностного слоя компонента (преимущественно, наполнителя), но и в формировании определенного зарядового состояния этого слоя. Зарядовое состояние оказывает существенное, в ряде случаев, определяющее влияние на реализацию функциональных характеристик изделия из модифицированного материала.

Соблюдение гарантированных надмолекулярных параметров полимерных матриц является весьма сложной технологической задачей, поэтому большинство промышленных полимерных материалов имеют достаточный разброс показателей служебных характеристик, обусловленный, в том числе, различием в строении и содержании надмолекулярных структур полимерных матриц. Например, износостойкость изделий из политетрафторэтилена, полиамида и др. полимерных материалов весьма существенно зависит от соотношения упорядоченной (кристаллической) и неупорядоченной (некристаллической) фаз, которое существенным образом изменяется даже в пределах одной партии материала в зависимости от технологических параметров ее получения и переработки – температуры, времени выдержки, времени и интенсивности теплоотвода от оформляющих элементов формы, температуры термообработки готовых изделий и т.п. Поэтому важнейшей задачей практического полимерного материаловедения является обеспечение стабильных показателей служебных характеристик промышленных материалов с помощью сравнительно простых технологических приемов, основанных на управлении процессами формирования надмолекулярной структуры энергетическими потоками различной природы и интенсивности.

Цель работы состояла в исследовании особенностей трансформации структуры поверхностных слоев образцов полимерных материалов различного состава и строения, подвергнутых

различным видам высокоэнергетического воздействия.

Полимерные образцы в виде пленок толщиной 50-150 мкм и блоков толщиной до 5 мм, изготовленных по традиционной технологии из политетрафторэтилена (ПТФЭ), полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полиэтилена высокого давления (ПЭВД), полипропилена (ПП), сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), подвергали воздействию лазерного и ионизирующего излучения.

Методика исследований

Для исследований влияния лазерного излучения на структуру и свойства полимерных материалов использовали рубиновый лазер ГОР-100N, работающий в режиме свободной генерации с длительностью импульса 1,2 мс. Энергия однократного импульса составляла 10-50 Дж. Диаметр пятна расфокусированного пучка – 40 мм. Обработке подвергали пленочные образцы полимерных материалов в состоянии промышленной поставки.

Другим эффективным методом высокоэнергетической обработки полимерных материалов является обработка ионами высоких энергий [11-13]. Модифицированию поверхностного слоя потоками ионов аргона и азота с различной энергией (50-175 КэВ) подвергали блочные и пленочные образцы.

Исследование трансформации структуры поверхностного слоя образцов после воздействия осуществляли методами ИК-спектроскопии, атомной силовой микроскопии и физико-механических испытаний по общепринятым методикам.

Результаты и обсуждение

Исследование физико-механических характеристик полимерных образцов свидетельствует о влиянии плотности мощности облучения на показатели предела прочности при растяжении (рис. 1). Эффект упрочнения особенно значим для пленки ПЭТФ, находящейся в некристаллическом состоянии вследствие технологических особенностей получения. Обращает на себя внимание немонотонность зависимости $\sigma_{\text{r}} = f(P)$, что свидетельствует о специфиче-

ской перестройке надмолекулярной структуры материалов под действием лазерного излучения.

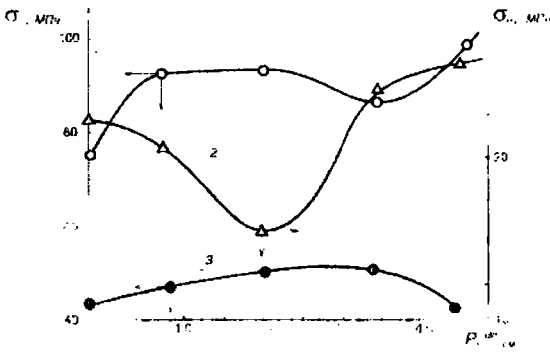


Рис. 1 Зависимость разрушающего напряжения при растяжении от плотности мощности лазерного излучения для пленочных образцов из ПЭТФ (1), ПЭВД (2), ПП (3).

С ростом суммарной дозы лазерного облучения наблюдается увеличение числа характерных конусообразных фрагментов на поверхности полимерных образцов, вероятно, обусловленных процессами перекристаллизации под действием энергии лазерного пучка. Учитывая, что подводимая мощность излучения сравнительно невелика и не превышает $3,5 \text{ Вт/см}^2$, можно предположить, что процессов глубокой деструкции с уносом некристаллической составляющей с поверхностного слоя не происходит [7], а изменение рельефа обусловлено образованием локальных квазикристаллических образований. В пользу этого предположения свидетельствует факт сглаживания рельефа при превышении плотности мощности $4,5 \text{ Вт/см}^2$, что, вероятно, обусловлено тепловым разрушением квазикристаллических неровностей по механизму плавления. Размеры образований на поверхности облученных пленок находятся в пределах 30-40 нм по сечению и 30-150 нм по высоте (рис. 2).

Благодаря импульсному лазерному воздействию возможно создание градиента прочностных, триботехнических, адгезионных характеристик по сечению образца, с одновременным изменением его адсорбционных характеристик в жидкофазных средах. Энергетически активированные поверхности изделий после импульсного лазерного воздействия не только повышают свои эксплуатационные показатели, но и приобретают новые качества, вследствие удаления с поверхности адсорбированных низкомолекулярных продуктов и загрязнений. Технологический процесс обработки импульсным лазерным излучением достаточно прост и позволяет автоматическое варьирование параметров (мощности дозы, время и число импульсов) в заданном режиме, в т.ч. непрерывном. Подобная технология применима для обработки полимерных волокон, используемых для наполнения (армирования) термопластичных матриц.

Модифицирование поверхности полимерных образцов потоком ускоренных ионов (Ar^+ , N^+) с энергией 50-175 КэВ также приводит к существенным изменениям состава и морфологии поверхностного слоя.

Молекулярное строение приповерхностного слоя ПТФЭ-пленок изменяется уже при сравнительно низких дозах и энергиях, а эффект трансформации существенно нарастает при их увеличении.

Наиболее существенными признаками структурных превращений пленочных образцов ПЭТФ являются:

- увеличение фонового поглощения с ростом интенсивности обработки, что может быть связано с уменьшением показателя преломления приповерхностного модифицированного слоя
- появление новых полос поглощения или увеличение поглощения в области $760\text{-}780 \text{ см}^{-1}$;
- изменение типа замещения бензольных колец или появление фенольных групп, перераспределение группировок с $\text{C}=\text{C}$ связями ($1150\text{-}1220 \text{ см}^{-1}$), накопление группировок с $\text{C}=\text{C}$ связями (1640 см^{-1}), образование $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ связей ($1750\text{-}1800 \text{ см}^{-1}$), образование OH -групп ($3200\text{-}3600 \text{ см}^{-1}$).

Отмеченные спектральные признаки характеризуют молекулярные и надмолекулярные превращения в ПЭТФ, связанные с деструкцией макромолекул, образованием приповерхностного карбонизированного слоя и накоплением в этом слое новых функциональных групп. Уменьшение интенсивности конформационно-чувствительных полос поглощения, вероятно, свидетельствует об уменьшении степени кристалличности.

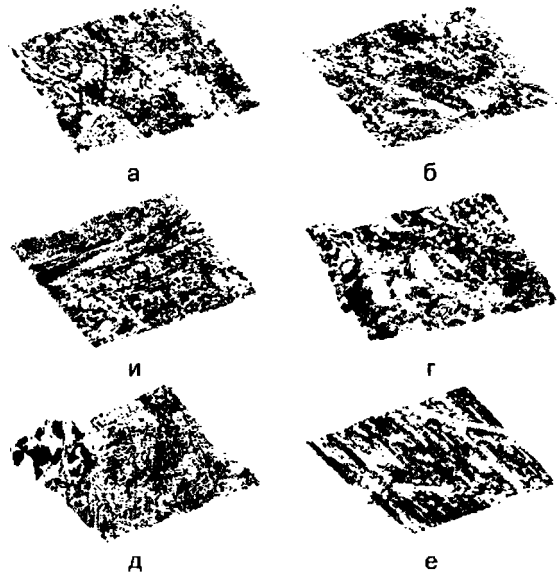


Рис. 2 Морфология поверхности пленочных образцов ПЭВД (а, г), ПЭТФ (в, е), ПП (б, д), исходных (а, б, в), обработанных импульсным лазерным излучением с плотностью мощности $2,0 \text{ Вт/см}^2$ (г, д, е). Площадь сканирования $24869,1 \times 24869,1 \text{ нм}$

Структурные изменения ПТФЭ аналогичны и для других видов ионной обработки, а их интенсивность зависит от массы и активности ионов. Наиболее интенсивно деструкция макромолекул приповерхностного слоя идет при обработке ионами гелия.

Для пленок из ПЭТФ наблюдается выглаживание поверхности с одновременным упрочнени-

ем. Качественной характеристикой упрочнения является увеличение показателя микротвердости образцов с увеличением дозы обработки вследствие карбонизации. Карбонизация поверхности изменяет характер деформирования под действием металлического индентора. Пластический характер деформирования сменяется хрупким, обусловленным глубокими деструктивными процессами аморфной составляющей ПЭТФ. Структура поверхностных образований (рис. 3) свидетельствует в пользу механизма травления аморфной составляющей матрицы, изложенного в [7, 9].

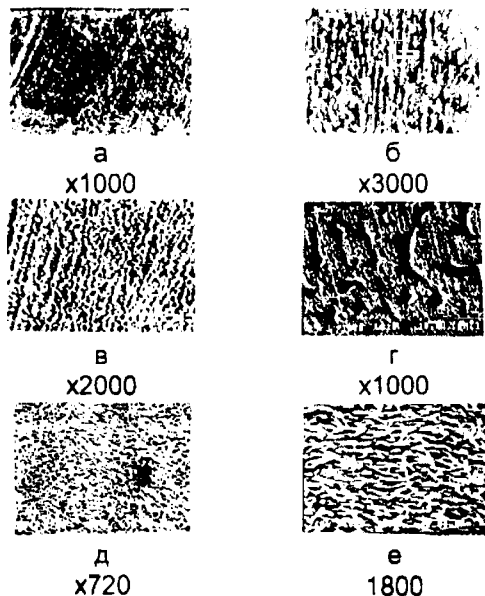


Рис. 3 Характерная морфология исходной пленки ПТФЭ (а) и обработанной ионами кислорода (б, в), аргона (г, д, е), при дозе 10^{14} ион/см² (б) и 10^{16} ион/см² (в, г, д, е). Ускоряющее напряжение обработки 175 КэВ

Данные РЭМ хорошо коррелируют с результатами измерения фактической площади касания (ФПК) с гранями призм МНПВО. Наблюдаемые экспериментально увеличения ФПК при обработке ПТФЭ ионами азота и аргона при дозе 10^{16} ион/см² объясняются контактированием боковых поверхностей нановолокон на поверхности с призмой KRS.

Совокупные данные позволяют полагать, что адгезионные и триботехнические характеристики

модифицированных ионной обработкой полимерных материалов будут существенно изменяться.

Выводы

Таким образом, высокоэнергетическая обработка компонентов композиционного материала или рабочих поверхностей изделий из него позволяет существенным образом изменять служебные характеристики. Особенно важным это обстоятельство представляется для композиционных материалов на основе высоковязких полимерных матриц, которые имеют ограниченный диапазон технологических приемов переработки в изделия и, соответственно, сравнительно узкие возможности управления показателями технических характеристик.

Список литературы

1. Плескачевский Ю.М. //Сб. тр. Междунар. науч.-техн. конф. «Полимерные композиты-98». –Гомель, 1998. – С.4.
2. Пинчук Л.С., Гольдаде В.А. Электретные материалы в машиностроении. – Гомель. Инфотрибо, - 1998, 228 с
3. Бойко Ю.С. Технологические особенности формирования композиционных тонкопленочных покрытий на основе фторсодержащих полимеров и олигомеров. Дисс. ... канд. техн. наук.: 05.017.06.- Гродно, -1998. – 127 с.
4. Машков Ю.К., Мамаев О.А., Суриков В.И. //Трение и износ. – 2002. –Т.24, №6. – С.661.
5. Хинт И. УДА-технология: проблемы и перспективы. – Таллин: Валгус. – 1981. 36 с.
6. Бункин Ф.А., Кириченко Н.А., Лукьянчик Б.С. // Успехи Физических наук. – 1982. – Т.138, вып. 1. – С.45.
7. Красовский А.М., Толстомятов Е.М. Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме. – Мн.: Наука и техника. – 1989, 181 с.
8. Саид-Галиев Э.Е., Никитин Л.Н. //Механика композитных материалов. – 1992. - № 6. - С.723.
9. Орлова Е.М., Плясунова Т.С., Сумм Б.Д. //Труды ВНИИ полиграфии. – 1981. – т.30, № 3. - С.15.
10. Розачев А.В., Саркисов О.А. //Мат. межд. научно-техн. конф. «Полимерматериалы-2001», - М.: МИЭРА. – 2001. – С.143.
11. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками. //Под ред. Д.М. Поута и др. – М.: Машиностроение. – 2987. 424 с.
12. Руссел Х., Руэн И. Ионная имплантация: Пер. с нем. В.В. Климова //Под ред. М.И. Гусевой. – М.: Наука, 1983. 346 с.
13. Calcagno L., Said M.A. // I. Polym. Science: part. B. – 1987. – V.25, № 4. – P.817.

MORPHOLOGICAL TRANSFORMATION OF POLYMERIC MATERIALS SURFACE WITH THE ACTION OF HIGH-ENERGY RADIATIONS

S.A.Pleskach, S.V.Avdejchik, V.V.Gavrilova

Research institute of materials and resourcesaving technologies Yanka Kupala State University of Grodno

The explored transformation of the structure of the surface layers polymeric material different composition under the action of highenergy flow. The installed effect strengthening surface layer polymeric sample, given by process to crystallizations of the local areas under the action of shortpulsed of the lazer radiation, shaping the specific relief to surfaces in consequence of crystallization and picklings.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОРОГОВЫХ И ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЭКСПОЗИЦИЙ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ИК ОБЛУЧЕНИИ ГЛАЗ

А.С.Подольцев

Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Б, asp@itmo.by

Представлена математическая модель коагулирующего действия мощного лазерного ИК излучения на ткани роговицы глаза. В предположении о термохимической природе необратимых первичных изменений структуры тканей рассчитаны зависимости величины пороговой энергетической экспозиции от длины волны и длительности лазерного импульса в интервале $10^6 - 1$ с. Модель ориентирована на использование при разработке лазерной медицинской аппаратуры (например, для коррекции рефракции методом термокератопластики) и уточнения действующих норм лазерной безопасности.

Введение

Использование в офтальмологии лазерных приборов требует знания порогов воздействия лазерного излучения при различных фокусировках, длинах волн, продолжительностях импульса. Образование очага лазерного повреждения тканей глаза представляет собой термоиндуцированный процесс, вызванный нагревом поглощающего свет слоя. Видимое излучение пропускается роговицей, в то время, как инфракрасное излучение поглощается – сначала роговицей, а затем другими преломляющими средами глаза.

Основная часть

Температурное поле роговицы определяется путем численного решения нестационарного двумерного уравнения теплопроводности, причем коэффициент поглощения является функцией длины волны инфракрасного излучения [1]:

$$\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \lambda \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \lambda \cdot r \frac{\partial T}{\partial r} + N(t) \cdot q(r, z)$$

Источник тепла обусловлен поглощением в среде гауссового пучка излучения по закону Бугера:

$$q_i(r, z) = \frac{E_0 \cdot (k_i \cdot r_0) \cdot R_0}{r} \cdot \exp \left[-k_i \cdot (z - z_0) \cdot \frac{r^2}{r_0^2} \right]$$

где уширение лазерного пятна происходит как за счет начальной расходимости лазерного луча, так и за счет рассеяния излучения:

$$r^2 = R_0^2 \cdot \left(1 + \left(\frac{z}{l_0} \right)^2 \right) \cdot \frac{S_0 \cdot z_0}{3} \cdot (1 - g);$$

$$g = \sqrt{S_0 \cdot k_i \cdot (1 - g)};$$

$$E = E_i(z = z_0, r = 0); \quad i = 1, 2, 3, \dots$$

первый из слоев ($i = 1$) - прилегающий к роговице слой воздуха, от $i = 2$ до $i = 6$ следуют глазные среды, коэффициенты поглощения k_i которых определяются спектральными свойствами воды; например, для Ho:YAG лазера с длиной волны излучения 2.09 мкм $k_i = 28.2 \text{ см}^{-1}$ (Рис. 1).

Начальные и граничные условия следующие:

$$T(r, z, 0) = T(r_0, z, t) = 0;$$

$$\frac{\partial T(0, z, t)}{\partial r} = \frac{\partial T(r, 0, t)}{\partial z} = \frac{\partial T(r, l, t)}{\partial z} = 0.$$

Результатом решения уравнения теплопроводности являются значения температур в каждой точке рассматриваемого объема, как в течение лазерного импульса, так и после его окончания. На рис. 2 показано расчетное распределение температур в роговице глаза при воздействии ИК лазерного излучения с длиной волны 1,54 мкм.

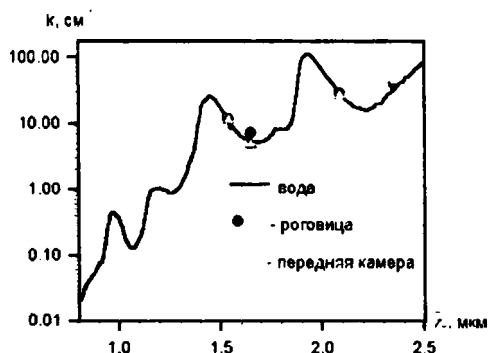


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициентов поглощения тканей роговицы глаза и жидкости передней камеры глаза по сравнению с поглощением воды [2].

Полученные в результате вычисления значения температур используются для определения пороговой плотности энергии (H_{50}) путем численного решения уравнения кинетики термической денатурации [3]. Денатурация белков при действии импульсного лазерного излучения здесь рассчитывается в следующей постановке:

$$\frac{df}{dt} = -[K(T) - K(T_{ph})] \cdot f$$

f – концентрация неповрежденного белка, T_{ph} – физиологическая температура, $K(T)$ – константа скорости реакции денатурации белка.

Пороговый уровень воздействия на ткани соответствует достижению значения $f = \exp(-I)$.

Предельно допустимые уровни ($H_{пду}$) энергетической экспозиции отличаются от пороговых значений на величину гигиенического коэффициента запаса, который всегда больше единицы. Обычно этот коэффициент принимают равным 10. Процесс термической денатурации описывается уравнением кинетики необратимой химической реакции первого порядка. Температурная зависимость константы скорости реакции подчиняется закону Аррениуса. Предполагается, что значению пороговой облученности поверхности

роговицы H_{50} соответствует снижение относительной концентрации неповрежденных молекул белка до уровня $\exp(-1)$ от исходного.

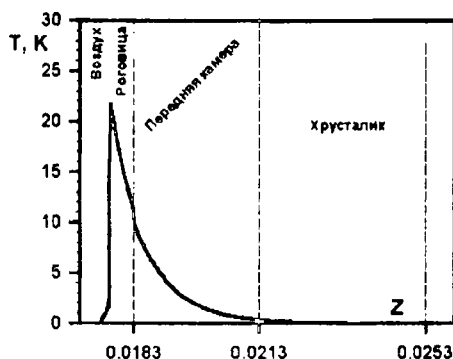


Рис. 2. Распределение температур в преломляющих средах глаза при нагреве поверхности роговицы импульсом излучения с длиной волны 1,54 мкм.

Макрокинетическая модель образования очага повреждения на роговице глаза дает возможность вычислять пороговые энергетические экспозиции и ПДУ при воздействии на роговицу лазерного излучения в диапазоне длин волн от 1400 нм до 100 мкм и для продолжительностей импульсов от 10 мкс до 1 с. Расчетная зависимость пороговой энергетической экспозиции от продолжительности импульса для трех длин волн показана на рис. 3.

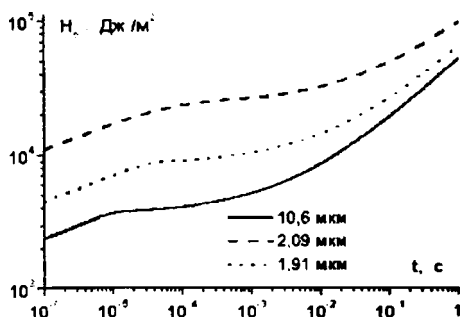


Рис. 3. Пороговые энергетические экспозиции в диапазоне продолжительностей импульсов от 10^{-6} до 1 с для трех значений длин волн. Пороговое воздействие соответствует величине энергетической характеристики излучения, вызывающего минимальное, наблюдаемое визуально нарушение структуры тканей с вероятностью 50% через 1 час после облучения.

На эту зависимость накладывается большинство имеющихся в литературе данных о поро-

вых энергетических экспозициях лазеров различных длин волн.

На рис. 4 показана рассчитанная спектральная зависимость пороговой энергетической облученности, т.е., величина потока излучения для трех продолжительностей импульсов, которая приводит к образованию на поверхности роговицы минимального наблюдаемого термического повреждения.

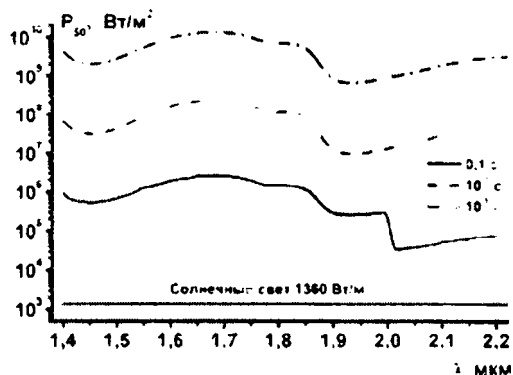


Рис. 4. Спектральная зависимость пороговой энергетической облученности для трех различных продолжительностей облучения. Для сравнения здесь же нанесена солнечная постоянная, условно принятая одинаковой при всех длинах волн.

Заключение

Разработанные алгоритм и программа расчета пороговых и предельно допустимых уровней действия мощных ИК лазеров на роговицу глаз позволили интерпретировать и обобщить большой объем экспериментальных данных. Полученные результаты являются научной базой для выбора оптимальных длины волны, энергии и продолжительности воздействия на ткани для решения конкретных медицинских задач и дают дополнительную информацию о потенциальной опасности воздействия ИК излучения на глаза при эксплуатации лазерной техники.

Список литературы

1. Подольцев А.С., Желтов Г.И. // Инженерно-физический журнал. - 2002. - Т.75, №4. - С.154.
2. Подольцев А.С., Желтов Г.И., Могутов В.И. // Теплообмен ММФ-2000. Том 7. ИТМО НАНБ, Минск, 2000. - С.130.
3. Маркевич М.И., Пискунов Ф.А., Подольцев А.С. // Взаимод. излучений с твердым телом: Материалы III Международной конференции. - Ч. 2. - Мн., 1999. - С.65.

MATHEMATICAL MODELING OF THRESHOLD AND MAXIMAL PERMISSIBLE LEVELS AT EYE LASER INFRARED IRRADIATION

Alexander S.Podoltsev

Heat and Mass Transfer Institute, 15 P.Brovka Str. Minsk, 220072, Belarus, e-mail asp @ itmo.by

The developed algorithm and the program of calculation of threshold and maximum permissible levels of action powerful IR lasers on a cornea have allowed to generalize great volume of experimental data. The results are the base for a choice optimum of a wavelength, energy and duration of influence on a tissue for the decision of medical tasks and give the additional information on potential danger of influence IR radiation on eyes at operation of laser equipment.

МИГРАЦИЯ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ МНОГОЦЕНТРОВОЙ СТРУКТУРЫ И ИЗМЕРЕНИЕ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

В. И. Покаташкин, А. Н. Красовский, С. Д. Умрейко, Л. Ф. Бондарева
Национальный научно-исследовательский центр мониторинга озоносферы,
220064, Курчатова, 7, Минск, Беларусь, тел. 212-59-36, e-mail: nomrec@bsu.by

Одной из важных проблем термометрии является поиск и изучение физических и термометрических свойств различных температурных датчиков. Большинство кристаллических комплексных соединений уранила (КСУ) обладает многоцентровой структурой, которая особенно хорошо проявляется в низкотемпературных спектрах люминесценции. Изучение температурных зависимостей основных спектроскопических параметров ряда КСУ при криогенных температурах позволило установить наличие зависящего от температуры переноса энергии электронного возбуждения между оптически активными центрами различной природы. Миграция энергии возбуждения от донорных центров к акцепторам во многом определяется кристаллографическими свойствами исследованных КСУ. Температурная зависимость переноса энергии в кристаллах КСУ находит различные формы проявления в спектрах люминесценции. Наблюдается перераспределение интенсивности свечения линий, принадлежащих разным центрам, изменяется в зависимости от температуры кинетика высвечивания отдельных линий спектра люминесценции. Эти зависимости в КСУ наиболее четко проявляются в области гелиевых температур, что позволяет использовать некоторые соединения уранила в качестве оптических дистанционных датчиков криогенных температур. Приводятся калибровочные кривые ряда датчиков, рассматриваются условия и область применения датчиков в практической термометрии.

Введение

Измерение низких температур - сложная техническая задача. Для измерения температур $\geq 4,2$ К применяются термометры сопротивления различных типов, p-n-переходы на основе кремния или германия. При дистанционных измерениях без использования электрокоммуникаций может применяться оптический способ определения температуры [1]. В качестве термодатчиков кроме известных соединений редкоземельных элементов могут выступать КСУ, обладающие по сравнению с последними рядом преимуществ. Это хорошо детализированные при низких температурах спектры люминесценции с квантовым выходом, приближающимся к единице, а также высокая концентрация поглощающих оптических центров с эффективным обменом энергией с излучающими центрами различной природы [2].

Многоцентровость кристаллической структуры свойственна большинству комплексных соединений уранила. Она связана с наличием в кристалле пространственно разнесенных излучающих центров, свойства которых неодинаковы из-за локальных возмущений кристаллического поля, в котором находится излучающий центр. Примером подобного рода соединений могут служить кристаллы $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$, в которых различные поглощающие и излучающие центры имеют практически одинаковые значения частот полносимметричного ν_1 и антисимметричного ν_3 валентных колебаний уранила, что в спектрах люминесценции проявляется в виде серий линий, сдвинутых относительно друг друга. Замещение Rb другим щелочным металлом, имеющим другой катионный радиус, приводит к некоторому смещению спектра и изменению термолюминесцентных зависимостей. Причиной возникновения новых серий и сдвигов линий является образование новых (примесных) центров свечения за счет локальных нарушений кристаллического поля основного кристалла из-за химических, структурных и т.п. дефектов [3,4].

Наличие эффективного переноса энергии от основного кристалла к дополнительным центрам свечения показали кинетические исследования люминесценции КСУ [2]. Большое время жизни первого возбужденного электронного состояния (в силу правила Лапорта) и разнохарактерность дополнительных оптически активных центров позволяет осуществляться разным механизмам преобразования энергии электронного возбуждения перед актом высвечивания. Несмотря на относительно малую концентрацию дополнительных (примесных) центров свечения ($\sim 10^2 \cdot 10^3$) они хорошо проявляются в спектрах люминесценции за счет активного обмена энергией с основным кристаллом. При этом проявляется важная особенность люминесценции ураниловых соединений, заключающаяся в малом или сравнимом с временем жизни первого возбужденного электронного состояния времени перераспределения энергии электронного возбуждения между основными и дополнительными центрами свечения [2].

Миграция энергии в КСУ и температурные измерения

Обобщенное выражение температурной зависимости отношения интегральных интенсивностей для двух типов центров кристалла (например: матрица+дефектные центры одного типа) в предположении установившегося термодинамического равновесия между центрами имеет вид:

$$I_1/I_2 = n_1/n_2 \exp(-\Delta E/kT), \quad (1)$$

где I_1 и I_2 - интегральные интенсивности свечения выбранных центров, n_1 и n_2 - их концентрация в кристалле, ΔE - разность энергий чисто электронных переходов выбранных центров, k - постоянная Больцмана, T - температура °К.

На практике определяется отношение интенсивностей двух выделенных наиболее интенсивных линий спектра люминесценции (например, линий ν_1 или ν_3), относящихся к разным центрам,

и сравнивается с известной калибровочной кривой. Соединение $KUO_2(NO_3)_3$ имеет значение частоты ν_1 первого электронно-колебательного перехода основного кристалла (матрицы) равно 20315 см^{-1} . Кроме линий основного кристалла в спектре люминесценции наблюдаются линии, принадлежащие двум примесным центрам разной природы. Значение частоты ν_1 первого электронно-колебательного перехода центров первого типа (I) составляет 20248 см^{-1} , центров второго типа (II) – 20040 см^{-1} . ΔE для основного кристалла (матрицы) и примесных центров свечения первого и второго типов составляет 67 см^{-1} и 275 см^{-1} соответственно. На рис.1 кривые (1) и (3) представляют собой градуировочные графики температурной зависимости отношения измеренных интенсивностей линий ν_1 оптических центров типа (I), (II) и основного кристалла. Примесные центры свечения первого типа ($\Delta E=67\text{ см}^{-1}$) позволяют измерять достаточно низкие температуры с высокой чувствительностью. Центры свечения второго типа ($\Delta E=275\text{ см}^{-1}$) позволяют определять более высокие температуры ($\sim 140\text{--}230\text{ K}$), но со значительной меньшей чувствительностью и большей погрешностью измерений (рис.1, кривая 3).

Создание в кристаллических датчиках определенной концентрации примесных центров позволяет расширить пределы диапазона измеряемых температур. Это реализуется в твердых растворах замещения $Cs_xRb_{1-x}UO_2(NO_3)_3$ и $(NH_4)_xRb_{1-x}UO_2(NO_3)_3$, где источником возникновения дополнительных центров являются катионы цезия и аммония [5]. Определенное соотношение между количеством основного соединения, например $RbUO_2(NO_3)_3$ и изомерного ему $NH_4UO_2(NO_3)_3$, позволяет в несколько раз увеличить количество дополнительных центров в кристалле, что существенно влияет на динамику перераспределения энергии электронного возбуждения. Для твердого раствора состава $(NH_4)_xRb_{1-x}UO_2(NO_3)_3$ увеличение количества ионов аммония ведет к расширению диапазона измеряемых температур, максимальное значение которого составляет $10\text{--}60\text{ K}$ (рис.1, кривая 2) при соотношении ионов аммония и рубидия (1:49).

Существует ряд соединений уранила ($NH_4UO_2(NO_3)_3$, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $UO_2Cl_4(PyH)_2$ и др.), элементарные ячейки которых построены из молекул с неэквивалентными анионными комплексами [6]. Разность энергий (ΔE) первых чисто электронных переходов неэквивалентных молекул (оптически активных центров) для разных соединений колеблется от единиц до сотен обратных сантиметров. В элементарную ячейку кристалла $UO_2Cl_4(PyH)_2$ могут входить две молекулы с различным строением внешней координационной сферы: цис- и транскоординацией двух органических катионов PyH^+ к анионному комплексу $[UO_2Cl_4]^{2-}$. Разность энергий чисто электронных переходов неэквивалентных молекул составляет: $\Delta E = \nu_{отранс} - \nu_{оцис} = 250\text{ см}^{-1}$. Большая разность энергий возбужденных электронных состояний для цис- и трансизомеров позволяет осуществлять температурно зависимый обмен

энергией между изомерами при достаточно высоких температурах. На рис.1, кривая 4 показан график температурной зависимости отношения относительных интенсивностей свечения выбранных линий (ν_1) цис- и трансмолекул уранилхлорида с пиридином.

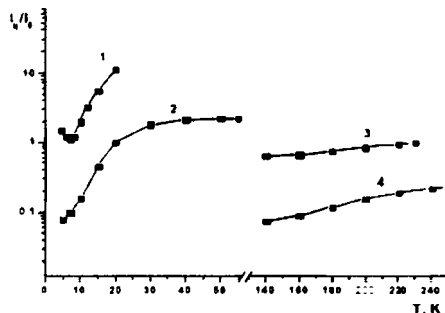


Рис.1. Градуировочные графики термодатчиков на основе:

1 - $KUO_2(NO_3)_3$ (центры I типа), 2 - $(NH_4)_xRb_{1-x}UO_2(NO_3)_3$, 3 - $KUO_2(NO_3)_3$ (центры II типа), 4 - $UO_2Cl_4(PyH)_2$.

Оптические термодатчики на основе рассмотренных выше и других соединений уранила характеризуются таким параметром как дифференциальная чувствительность ($S_{диф}$, $1/K$), который определяется как производная функции $I_1/I_2=f(T)$. В силу общего характера нелинейности зависимости I_1/I_2 от температуры чувствительность меняется в широких пределах для разных КСУ и участков температурной шкалы. Оптимальный диапазон измеряемых температур связан с разностью энергий чисто электронных переходов выбранных центров свечения соотношением:

$$\Delta E \approx kT. \quad (2)$$

Чем больше значение ΔE , тем шире диапазон и выше температура, которую позволяет регистрировать люминесцентный датчик.

Кинетика безызлучательного переноса энергии в температурных измерениях

Несмотря на, как правило, малое время обмена энергией возбуждения между центрами, в ряде случаев температурно-временная зависимость такого обмена может быть использована для измерения температуры. С помощью селективного возбуждения энергетических состояний кристалла (перестраиваемый лазер на красителе Coumarin-102, $\tau_{имп} \sim 1\text{ мс}$) установлено, что кинетика люминесценции линий, принадлежащих разным центрам, зависит от температуры. При наличии в кристалле нескольких оптически активных центров наблюдается перенос энергии электронного возбуждения как с высоко расположенного уровня на низлежащий, так и с нижнего уровня на более высокий. Основываясь на кинетических измерениях высвечивания отдельных линий спектра люминесценции КСУ, принадлежащих разным электронным переходам (разным центрам), разработан способ измерения низких тем-

ператур. Определяется время разгорания люминесценции одного из электронных состояний кристалла (центры одной природы), возбуждаемого за счет переноса энергии от оптически возбуждаемого другого электронного состояния (центры другой природы). Перенос энергии может происходить как на низлежащий, так и на более высокий электронный уровень.

На рис. 2 представлены градуировочные кривые зависимости времени разгорания люминесценции от температуры для двух КСУ. Кривая 1 получена при селективном возбуждении кристалла аммонийуранилпропионата светом с энергией 21048 см^{-1} и показывает изменение с температурой времени достижения максимальной интенсивности линии люминесценции с энергией 21026 см^{-1} .

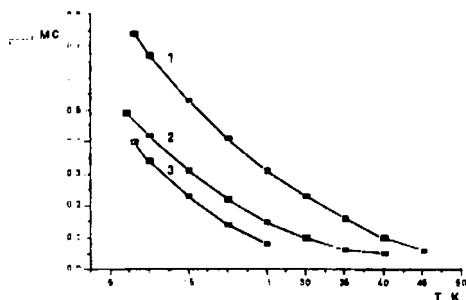


Рис.2. Температурные зависимости времени разгорания люминесценции для:

- 1-аммонийуранилпропионата (переход 21026 см^{-1}),
- 2-натрийуранилацетата (переход 21110 см^{-1}),
- 3-натрийуранилацетата (переход 21145 см^{-1}).

В спектре люминесценции натрийуранилацетата выявлено три исходных для люминесценции уровня энергий: ~ 21145 , ~ 21140 , 21110 см^{-1} . Кривая 2 показывает температурную зависимость разгорания люминесценции с уровня 21110 см^{-1} при селективном лазерном возбуждении уровня 21140 см^{-1} . Кривая 3 характеризует температур-

ную зависимость переноса энергии электронного возбуждения вверх – регистрируется динамика изменения интенсивности перехода с энергией 21145 см^{-1} при возбуждении чисто электронного уровня с энергией 21110 см^{-1} . Как видно из приведенных зависимостей, наилучшими характеристиками обладает датчик на основе аммонийуранилпропионата, который позволяет измерять температуру в диапазоне 4,2-45 К.

Заключение

Применение кристаллических КСУ в качестве датчиков криогенных температур в практической термометрии имеет ряд достоинств: использование люминесценции позволяет измерять температуру дистанционно; на характеристиках датчиков не сказывается влияние внешних электромагнитных полей; перераспределение энергии возбуждения имеет высокостабильную температурную зависимость.

При разработке и производстве термодатчиков необходимо учитывать низкую механическую прочность кристаллов КСУ и их собственную α -активность, которая приводит к изменению с течением времени количества дефектных (оптически активных) центров, что требует периодической (не реже 1 раза в год) калибровки датчиков.

Список литературы

1. Ускерский Кеннет Алан, Альв Рональд Виейра. Патент Французской Республики №2374624, МКИ G 01K 11/20, 1978.
2. Сытько В.В., Умрейко Д.С. Фотоника соединений шестивалентного урана. Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины. 2000. 180 с.
3. Умрейко Д.С., Зажогин А.А., Зажогин А.П. и др. // ЖПС. - 2002. - Т. 69, № 4. - С.506.
4. Зажогин А.П., Сытько В.В., Умрейко Д.С. // ЖПС. - 2004. - Т. 71, № 6. С.827.
5. Бойков В.Н. // ЖПС. - 1985. - Т.43. - № 5. - С.763.
6. Бойков В.Н., Красовский А.Н., Умрейко Д.С. // ЖПС. - 1988. - Т. 49, № 3. - С.491.

MIGRATION OF ELECTRONIC EXCITATION ENERGY IN MULTI-CENTER STRUCTURE CRYSTALS AND MEASUREMENT OF LOW TEMPERATURES

V.I.Pakatashkin, A.N.Krasouski, S.D.Umreiko, L.F.Bondarava
National Ozone Monitoring Research and Educational Center,
7 Kurchatov Street, Minsk, Belarus, tel. 212-59-36, e-mail: nomrec@bsu.by

Search and studying physical and temperature properties of various temperature sensors - the important problem of thermometry. The majority of crystals uranyl complex have multi-center structure which is shown in low-temperature spectra of a luminescence. Studying of temperature dependences of the basic spectroscopic parameters of some uranyl compounds at cryogenic temperatures has allowed to establish migration of electronic excitation energy dependent on temperature between the optic active centers of the various nature. Transmission of excitation energy in many respects is defined by crystals properties of uranyl compounds. Temperature dependence of energy transmission finds various forms of display in spectra of a luminescence. It is observed redistributions of intensity of a luminescence of the lines belonging the different centers, changes of kinetic separate lines of a spectrum of a luminescence. These dependences are well shown in the range of liquid-helium temperatures. It allows to use some uranyl compounds as optical remote sensors of low temperatures. There are calibration curves of some sensors. Conditions and a scope of sensors in practical thermometry have been described.

ПАРАМАГНЕТИЗМ КРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА, ОБЛУЧЕННЫХ БЫСТРЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Н.А.Поклонский¹⁾, Г.А.Гусаков²⁾, Н.М.Лапчук¹⁾, В.Г.Баев¹⁾, О.В.Креготень²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, 220050 г. Минск, пр. Ф. Скорины 4, тел. 2095110, poklonski@bsu.by

²⁾НИИ прикладных физических проблем им. А.Н.Севченко БГУ, 220064 г. Минск, ул. Курчатова 7, тел. 2121934, gusakovga@bsu.by

Исследованы связанные с азотом парамагнитные центры в двух монокристаллах массой 0.73 и 0.51 карат, выращенных методом температурного градиента в системе Co-Fe-C и Ni-Fe-C. После облучения электронами (средняя энергия 6 МэВ, флюенс $1.5 \cdot 10^{18}$ см⁻²) проводился изохронный (в течение 1 часа) отжиг образцов в вакууме при температурах от 300 °С до 1100 °С. Обнаружено влияние радиационных дефектов и их отжига на спектры электронного парамагнитного резонанса атомов азота в синтетических алмазах.

Введение

Большинство природных алмазов ювелирного качества содержат значительное количество азота (до 0.5 ат.%), формирующего более десяти типов дефектов и кластеров. Каждый тип дефектов вносит свой вклад в разупорядочение структуры кристалла и создание электронных уровней в запрещенной энергетической зоне алмаза. Это приводит к большому разнообразию оптических и электронных свойств алмаза, многие из которых не встречаются в других кристаллах [1, 2].

При создании технологии синтеза алмаза удалось исправить одну "технологическую ошибку" природы. В отличие от природных алмазов, синтетические кристаллы и пленки могут содержать контролируемое количество примесей азота и даже не содержать их в агрегированной форме [2]. Поэтому их теплопроводность и оптическая прозрачность в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра могут быть столь же высокими, как у наиболее чистых природных алмазов типа IIa.

Цель данной работы — исследование связанных с атомами азота парамагнитных центров в облученных быстрыми электронами и отожженных в вакууме монокристаллах синтетических алмазов.

Методика эксперимента

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) образцов алмаза регистрировались спектрометром "RadioPAN SE/X-2543" (частота СВЧ-излучения 9.3 ГГц) при частоте модуляции поляризующего магнитного поля 100 кГц. Измерения индукции поляризующего магнитного поля проводились ЯМР-магнитометром, частоты в СВЧ-резонаторе — частотомером. Для контроля добротности резонатора, настройки фазы модуляции индукции магнитного поля B и калибровки H_1 -компоненты СВЧ-излучения использовался кристалл рубина ($Al_2O_3:Cr$), размещенный на стенке H_{102} -резонатора. Исследуемые пластины алмаза помещались в центр резонатора. Измерения ЭПР проводились при комнатной температуре. СВЧ-мощность в резонаторе при измерении выбиралась такой, чтобы не происходило насыщение различных парамагнитных центров при резонансном поглощении ими СВЧ-излучения.

Эксперимент и обсуждение

В исходных кристаллах синтетического алмаза, выращенных в системе Co-Fe-C (образец #1)

и Ni-Fe-C (образец #2), регистрируются спектры ЭПР с линиями поглощения от двух типов парамагнитных центров: одиночных атомов азота, замещающих углерод в узле кристаллической решетки (P1-центр) и обменно-связанных пар атомов азота (рис. 1). Наличие ЭПР сигнала от обменно-связанных пар свидетельствует о высокой концентрации парамагнитного азота в образцах ($5 \cdot 10^{16} - 2 \cdot 10^{20}$ см⁻³), в которых начинаются обменные взаимодействия этих парамагнитных центров.

На рис. 1 виден наклон всего спектра относительно нулевой линии (показано пунктиром), что может говорить о встраивании атомов кобальта и никеля в кристаллографические плоскости алмаза [2] и влиянии их на ЭПР атомов азота, в частности, за счет магниторезистивного эффекта [3].

После облучения образцов #1 и #2 электронами в спектрах ЭПР каждого из них появилась система узких линий, занимающая диапазон индукции магнитного поля ± 23.4 мТл от центральной компоненты P1-центра (см. рис. 2). В то же

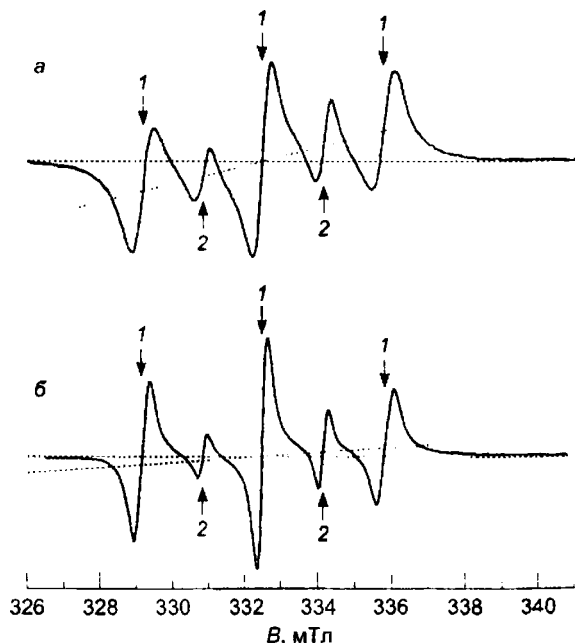


Рис. 1. Спектры ЭПР исходных образцов #1 (а) и #2 (б) синтетического алмаза: 1 — P1-центр, 2 — обменно-связанные пары атомов азота. Магнитная индукция поляризующего поля перпендикулярна плоскости (100); скорость сканирования 1 мТл/мин

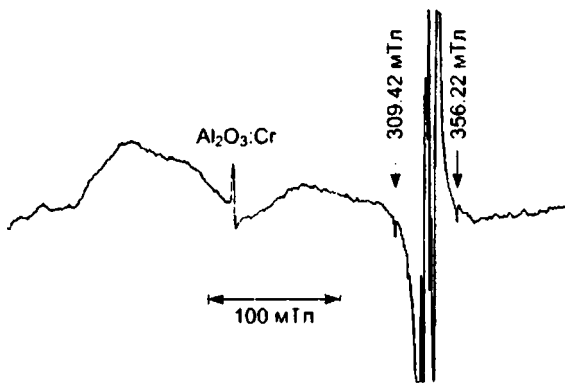


Рис. 2. Обзорный спектр ЭПР образца #1, облученного электронами

время интенсивность линий, наблюдаемых в исходных образцах парамагнитных центров P1 после облучения кристаллов алмаза #1 и #2 электронами значительно уменьшилась. Широкие линии, обусловленные металлами-катализаторами, не претерпели при этом заметных изменений.

Уменьшение концентрации парамагнитных центров P1 в обоих образцах после облучения электронами возможно связано с "пассивацией" парамагнитного азота радиационными дефектами. Согласно результатам работы [4] при облучении кристаллов синтетического алмаза типа IIa электронами с энергией 2 МэВ при 350 К и 100 К всегда формируются вакансии и R2-центры вместе с ЭПР-центрами R1, R3 и R14. По данным работ [5–7] парамагнитные центры представляют собой: R1 — пара параллельных $\langle 001 \rangle$ -расщепленных междоузлий в ближайших соседних положениях, R2 — $\langle 001 \rangle$ -расщепленное собственное междоузлие, R3 и R14 — не охарактеризованные до сих пор собственные дефекты решетки.

В спектрах ЭПР кристаллов синтетических алмазов #1 и #2 после облучения электронами наблюдаются (см. рис. 3) линии указанных выше

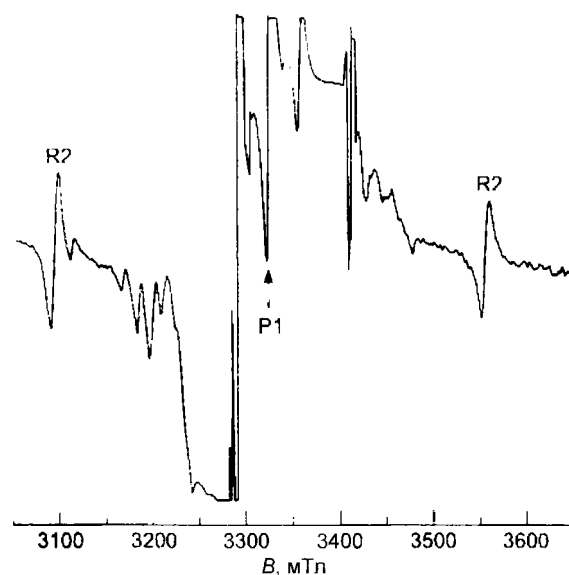


Рис. 3. Спектр ЭПР R2-центра в образце #1, облученного электронами со средней энергией 6 МэВ флюенсом $1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. (Стрелкой указана центральная компонента триплета P1-центра)

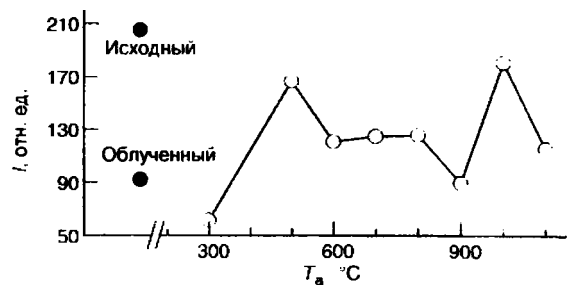


Рис. 4. Зависимость интенсивности сигнала P1-центра от температуры отжига T_a (в течение 1 ч при каждом значении T_a) образца #1 после облучения

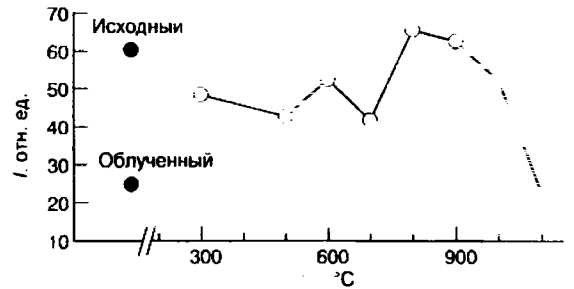


Рис. 5. Зависимость интенсивности сигнала P1-центра от температуры изохронного отжига образца #2

парамагнитных центров. Превалирующим радиационным дефектом является R2 — $\langle 001 \rangle$ -расщепленное собственное междоузлие, регистрируемое в спектре ЭПР в виде почти симметрично расположенных относительно центральной компоненты P1-центра двух линий с ширинами $\delta B_1 = 1.13 \text{ мТл}$, $\delta B_2 = 0.91 \text{ мТл}$ и g -факторами $g_1 = 2.1521$, $g_2 = 1.8726$.

С целью изучения перестройки примесных атомов и радиационных дефектов, вводимых ионизирующим излучением, проводился термический отжиг образцов. На рис. 4 и 5 приведены зависимости интенсивности (в относительных единицах) сигналов P1-центров в образцах #1 и #2 от температуры отжига.

Видно, что кинетика отжига парамагнитных центров P1 отличается для образцов, выращенных в присутствии разных металлов-катализаторов и имеющих разную исходную концентрацию P1-центров. Так в образцах #1 и #2 после облучения электронами концентрация P1-центров уменьшилась соответственно в 2.2 и в 2.4 раза вследствие смещения уровня Ферми к середине запрещенной зоны электрически активными радиационными дефектами, т. е. уменьшилась концентрация атомов азота с неспаренными электронными спинами.

После начальной стадии отжига концентрация P1 центров в образце #1 возросла, а для образца #2 уменьшилась приблизительно в два раза. При этом концентрация обменно-связанных пар в образце #1 возросла в 1.7 раза, а для образца #2 уменьшилась в 1.4 раза (рис. 6, 7).

Необходимо отметить, что исходная концентрация парамагнитных центров P1 почти восстановилась при температуре отжига $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в образце #1 и при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ в образце #2. Возникшие в кристаллах синтетического алмаза после облучения электронами центры R1, R2, R3, R14 полно-

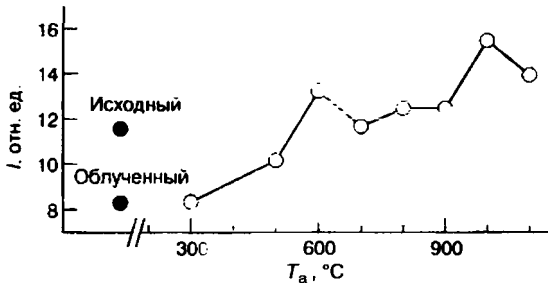


Рис. 6. Зависимость интенсивности сигнала обменно-связанных пар от температуры отжига образца #1

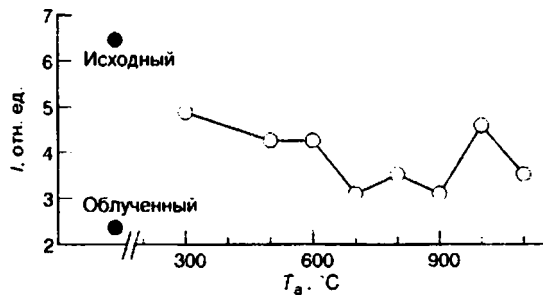


Рис. 7. Зависимость интенсивности сигнала обменно-связанных пар от температуры отжига образца #2

стью отожглись при температуре 500 °С. На данном этапе отжига в образце #1 концентрация P1-центров возросла приблизительно в 2.8 раза по сравнению с начальной температурой отжига, тогда как в образце #2 концентрация P1-центров незначительно уменьшилась.

На рис. 4–7 можно видеть “зеркальное” поведение в облученных образцах кривых отжига парамагнитных центров P1 до температуры отжига 1000 °С, а обменно-связанных пар — до 900 °С. Регистрируемые широкие линии металлов-катализаторов (Co в образце #1, Ni в образце #2) в спектрах ЭПР исчезают при температурах отжига 1000 °С и 700 °С соответственно для образцов #1 и #2. Возможно металлы-катализаторы (M_c) при температурах отжига свыше 800 °С, когда становятся подвижными вакансии (V) в решетке алмаза, участвуют в образовании комплексных дефектов, центров типа (M_c+V).

Заключение

1. В спектрах ЭПР образцов синтетического алмаза, выращенных в системе Co-Fe-C (образец #1) и Ni-Fe-C (образец #2) и облученных быстро-

ми электронами, наблюдаются линии, обусловленные парамагнитными центрами R1, R2, R3, R14. Эти центры представляют собой: R1 — пара параллельных (001)-расщепленных междуузлий в ближайших соседних положениях, R2 — (001)-расщепленное собственное междуузлие, R3 и R14 — собственные дефекты, не охарактеризованные до сих пор. Наиболее преобладающим дефектом является R2 — (001)-расщепленное собственное междуузлие, регистрируемое в спектре ЭПР в виде почти симметрично расположенных относительно центральной компоненты P1-центра двух линий с ширинами $\delta B_1 = 1.13$ мТл, $\delta B_2 = 0.91$ мТл и g -факторами $g_1 = 2.1521$, $g_2 = 1.8726$.

2. В образцах #1 и #2 после облучения электронами концентрация парамагнитных центров P1 уменьшилась соответственно в 2.2 и в 2.4 раза вследствие смещения электрически активными радиационными дефектами уровня Ферми к середине запрещенной зоны алмаза, т. е. уменьшилась концентрация атомов азота с неспаренными электронными спинами.

3. Возникшие в кристаллах синтетического алмаза радиационные центры R1, R2, R3 и R14 полностью отожгались при температуре 500 °С. Регистрируемые широкие линии металлов-катализаторов (Co в образце #1, Ni в образце #2) в спектрах ЭПР исчезают при температурах отжига 1000 °С и 700 °С соответственно.

Работа выполнена при поддержке гранта Ф05-281 БРФФИ.

Список литературы

1. Природные алмазы России / Под ред. В. Б. Кваскова.— М.: Полярон.— 1997.— 304 с.
2. The properties of natural and synthetic diamonds / Ed. J.E. Field, London: Academic Press, 1992.— 710 p
3. Гусева В.Б., Зацепин А.Ф., Важенин В.А., Schmidt B., Гаверилова В., Чолах С.О. // ФТТ.— 2005.— Т. 47, № 4.— С. 650–653.
4. Twitchen D.J., Hunt D.C., Newton M.E., Baker J.M., Anthony T.R., Banholzer W.F. // Physica B.— 1999.— V. 273-274.— P. 628–631.
5. Twitchen D.J., Newton M.E., Baker J.M., Tucker O.D., Anthony T.R., Banholzer W.F. // Phys. Rev. B.— 1996.— V. 54, N. 10.— P. 6988–6998.
6. Twitchen D.J., Newton M.E., Baker J.M., Anthony T.R., Banholzer W.F. // Phys. Rev. B.— 1999.— V. 54, N. 20.— P. 12900–12910.
7. Lea-Wilson M.A., Lomer J.N., van Wyk J.A. // Philos. Mag. B.— 1995.— V. 70.— P. 101.

PARAMAGNETISM OF THE CRYSTALS OF SYNTHETIC DIAMOND IRRADIATED BY FAST ELCTRONS

N.A.Poklonski¹⁾, G.A.Gusakov²⁾, N.M.Lapchuk¹⁾, V.G.Baev¹⁾, O.V.Krekoten²⁾

¹⁾Belarusian State University, F. Skorina av. 4, Minsk, 220050, Republic of Belarus

Phone: 209-51-10. E-mail: poklonski@bsu.by

²⁾Institute of Applied Physics Problems in the name of A.N. Sevchenko BSU,

Kurchatova 7, Minsk, 220064, Republic of Belarus. Phone: 209-51-10. E-mail: poklonski@bsu.by

The paramagnetic centers connected with nitrogen in the two irradiated by electrons diamond single crystals with masses 0.73 and 0.51 carat grown by the temperature gradient method in the system Co-Fe-C and Ni-Fe-C have been investigated. After irradiation by electrons (average energy 6 MeV, fluence $1.5 \cdot 10^{18}$ cm⁻²) the isochronous (during 1 hour) annealing of the samples have been performed in vacuum under temperature from 300 °C to 1100 °C. The effect of radiation defects and their annealing on the spectra of electron paramagnetic resonance of nitrogen atoms in synthetic diamonds has been found.

THE EFFECT OF ELECTRON IRRADIATION ON LOWER CRITICAL FIELD OF THE YBaCuO THICK FILMS

V.I.Gatalskaya, G.V.Gatalskii, G.L.Bychkov

*Institute of Solid State and Semiconductor Physics, National Academy of Sciences,
P. Brovki str., 17, Minsk 220072, Belarus; v_gatal@ifftp.bas-net.by*

We performed the dc-magnetization measurement in low magnetic fields on the thick film of YBa₂Cu₃O_y with T_c ~ 90 K for H || c configuration. The films were grown by liquid phase epitaxial technique on NdGaO₃ (001) substrate. The data are obtained using VSM method for temperature range from 4.2 K to ~70 K in order to investigate the temperature dependence of the lower critical field, H_{c1}, for the film in starting and irradiated state. The electron irradiation with fluences up to ~10¹⁷ cm⁻² (E = 4 MeV) results in increasing of H_{c1} values for all temperatures.

Introduction

The YBa₂Cu₃O_y (YBaCuO) films of high-T_c system show the promising features for the potential application in the devices based on Josephson electronics. The knowledge of the critical parameters of YBaCuO is necessary for the creating of these superconducting devices. The critical fields, lower critical fields, H_{c1}, and the upper critical fields, H_{c2}, are fundamental characteristics of the type-II superconductors for evaluation of the main characteristic lengths, the coherence length, ξ and the penetration depth, λ . Both critical fields can be determined from the magnetization measurements. Note that data on H_{c1} for thick films of YBaCuO are practically absent. The determination of this critical parameter, including the irradiated state of film, is the aim of present work.

Experimental

The thick films of YBa₂Cu₃O_y were obtained on NdGaO₃ (001) substrates by the liquid phase epitaxial (LPE) method. It is known that NdGaO₃ is the best substrate for the high-T_c superconducting films because NdGaO₃ exhibits better lattice matching with 123 films and no phase transformation in temperature range from 77 K to 900 °C, and also has not twins and cracks. The dielectric constant of NdGaO₃ was measured to be 26 at 1 kHz (T = 300 K) [1, 2]. These properties of NdGaO₃ are very important for application of thick films to electronic devices.

To grow thick films by LPE method powders of Y₂O₃, BaO and CuO were mixed and melted in a Pt crucible at 1020 °C for 10 minutes. Then the substrate was immersed into the melt and the temperature was lowered to ~920 °C. The LPE-grown films were taken out from the crucible and cooled with the furnace to room temperature. The as grown films were annealed at 850 °C in oxygen for 30 minutes. The X-rays diffraction patterns of the obtained thick films show, that films are single crystalline with a high degree of their preferred orientation with c-axis perpendicular to the substrate surface.

The critical temperature values of T_c were obtained by inducting method in fields ~10 Oe and were equal to ~90—91 K. The superconducting transition width did not exceed ~1—2 K at level of 10—90 %. The magnetization measurements of M(H) were carrying out on the automatic vibrating sample magnetometer (VSM) with the sensitivity of 10⁻⁶ emu over the temperature range from 4.2 K to ~70 K. The M(H) curves were recorded at continuously varying magnetic fields up to ~1 kOe using Al-solenoid at H || c configuration. Each film was first heated above T_c,

kept up ~20 minutes, and then cooled down to necessary temperature at zero field in order to obtain the virgin magnetization M(H) curve. Afterwards the films were irradiated by fast electrons with E = 4 MeV by fluences up to ~2 · 10¹⁷ cm⁻² at room temperature and remeasured.

Results and discussion

More than ten different methods exist for determining of lower critical field, H_{c1} [3]. We choose the standard method [4, 5], which consists of obtaining of H_{c1} values from the first deviation of M(H) from the linear behaviour at H_a = H_{c1} (1 - D), where H_a is external magnetic field, D is demagnetization factor. It is known that if the thickness of films, d, is noticeably lower than their radius, R (d << R), D ≈ 1 - πd/2R [6]. Our calculation of D from the dimensions of films give the values equal to ~0,85 (d ~ 60 μm, R ~ 0,5 mm).

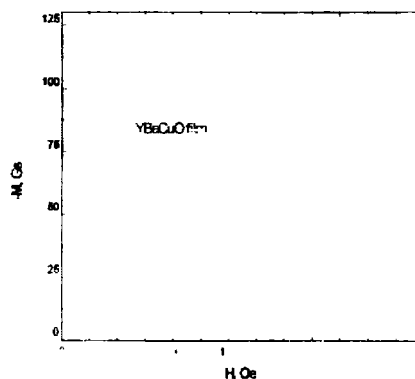


Fig. 1. Magnetization data M(10 K, H) for a YBaCuO thick film. The straight line is a least-square fit to the first ten data point (perfect screening).

The fig. 1 displays the magnetization data at 10 K for the film in starting state. The straight line is a least-square fit to first ten data points. The entry field, H_{c1} was determined as the field at which the deviation from perfect screening starts to deflect from zero. The transition from Meissner state (B = 0) to the mixed state (B > 0) is easily seen. After that it is necessary to make the correction for demagnetization factor, D. Note that value of D obtained from the initial slope of the M(H) in the domain of low-field linear magnetization, is in the good agreement with the value of D calculated from the dimensions of film.

As follows from Bean model [7], the magnetization of the sample with plate shape in the magnetic field can be described by next expression:

$$\begin{aligned} -4\pi M &= 0 & H < H_{c1} \\ -4\pi M &= (H^2 - H_{c1}^2)/2(H - H_{c1}) & H_{c1} < H < H_{c2} \\ -4\pi M &= H - (H + H_{c1})/2 & H > H_{c2} \end{aligned} \quad (1)$$

At $H < H_{c1}$ the magnetic field does not penetrate in film. For $H_{c1} < H < H_{c2}$ data $M(H)$ are approximated

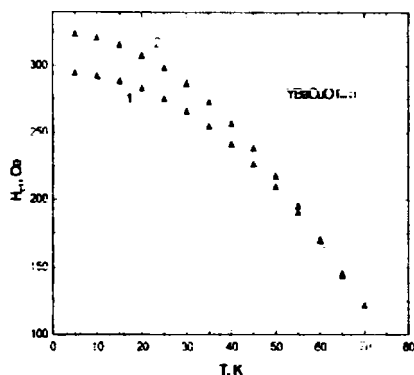


Fig. 2. The temperature dependence of lower critical field for YBaCuO thick film in starting (1) and irradiated (2) state (the lines are a guide to the eye).

by parabolic dependence. At field $H > H_{c2}$ $M(H)$ dependence is linear. At the field H_{c1} the fronts of magnetic fluxes meet in the middle of the film [7].

The obtained values of H_{c1} for the film in starting state with taking into account the demagnetization factor are shown at fig. 2 (curve 1). We can see that at all temperatures (excluding highest temperatures) $H_{c1}(T)$ dependence obeys to parabolic law:

$$H_{c1}(T) = H_{c1}(0)[1 - (T/T_c)^p], \quad (2)$$

where $H_{c1}(0)$ is lower critical field at $T = 0$ K and is equal to 295 Oe; $p = 2.1$.

After electron irradiation with fluences $\sim 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ($E = 4$ MeV) the value of the transition temperature displays the slight lowering of $T_c = 87$ K. We connect this degradation of superconductivity of thick film with the atomic displacement in irradiated film resulting in the appearance of Frenkel-type point defects for all four elements of the YBaCuO compound. Estimation of the atomic displacement density C_d induced by irradiation assuming a displacement threshold energy value of ~ 20 eV, shows that the main contribution to the total displacement section is made by the oxygen atoms and not by the metal ones. The displacement cross section value σ_d for oxygen atoms in the case of electron irradiation with $E = 4$ MeV is $\sim 5 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^{-2}$ [8] that several times more than σ_d for metal atoms. The deterioration of the critical temperature of T_c (~ 3 K) in irradiated film is achieved at $C_d \sim 10^{-4}$ dpa and attributed mainly to displacement in the oxygen sublattice.

As shown at fig. 2 (curve 2) the lower critical field H_{c1} values rise in irradiated film. The $H_{c1}(T)$ curve markedly shifts to higher values region, but the character of the temperature dependence of H_{c1} as be-

fore is described by parabolic law (2) with $H_{c1}(0) \approx 325$ Oe and $p = 2$. Note that at highest temperatures ($T \geq 60$ K) the difference between H_{c1} values for starting and irradiated film is very small.

Therefore, as seen from analysis of obtained data the temperature dependence of lower critical field, $H_{c1}(T)$ in thick film obeys to square law in whole temperature region from 4.2 K to ~ 70 K. It is interesting that in our early work [9] the square-law dependence of $H_{c1}(T)$ we observed only for $4.2 \text{ K} < T < \sim 40$ K with $p = 1.8$ and 1.75 for starting and irradiated film. That thick film YBaCuO with $d \sim 20 \mu\text{m}$ was also grown by LPE technique at the condition close to above mentioned ones. But at high temperatures ($T \geq 40$ K) $H_{c1}(T)$ displays the linear dependence with the slope value of ~ 1.5 Oe/K. Such anomalous (linear) behaviour of $H_{c1}(T)$ was also observed in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ [10] and $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_8\text{O}_{16}$ [11] single crystals. In order to explain the nature of appearing of certain characteristic temperature of $T \sim 40$ K at that the transition from linear dependence to parabolic one is taking place, it is necessary to perform the additional investigation.

Conclusion

The results of the magnetization measurements on thick film of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ with $T_c = 90$ K grown by LPE technique are adduced. The temperature dependence of the lower critical field, $H_{c1}(T)$ was obtained using VSM method for the temperature region from 4.2 K to ~ 70 K for $H \parallel c$ orientation for starting and irradiated film. The irradiation by first electrons ($E_e = 4$ MeV) with fluences up to $\sim 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ at room temperature kept the parabolic dependence of $H_{c1}(T)$ for whole measured temperature interval, but the $H_{c1}(T)$ curve shifts to higher domain of fields.

Authors thank for S. L. Kurochkin for technical assistance.

References

1. Mikaida M., Miyazawa Sh., Sasaura M. and Kuroda K // Jap. J. Appl. Phys. — 1990. — 29. — P. L936.
2. Sasaura M., Miyazawa Sh. and Mikaida M. // J. Appl. Phys. — 1990. — 68. — P. 3643.
3. Buntar V. and Weber H. W. // Low Temp. Phys. — 1996. — 22. — P. 231.
4. Umezawa A., Grabtree G. W., Liu J. I., Moran T. J., Malik S. K., Nunez I. H., Kwok W. I. and Sower C. H. // Phys. Rev. — 1988. — 38B. — P. 2843.
5. Adrian H., Asswus W., Hohl A., Kowalewski J., Spille H. and Steglich F. // Physica C. — 1989. — 162—164. — P. 250.
6. Osborn J. A. // Phys. Rev. — 1945. — 67. — P. 351.
7. Bean C. P. // Rev. Mod. Phys. — 1964. — 36. — P. 31.
8. Aden O. E., Martinez L. and Ricardes J. // J. Mater. Res. — 1988. — 3. — P. 807.
9. Gatal'skaya V. I., Gatal'skii G. V. and Kurochkin S. L. // Proc. II Int. Conf. "Inter. Rad. with Solids", Minsk, 1997. — P. 134.
10. Umezawa A., Grabtree G. W., Vandervoort K. G., Welp U., Kwok W. K. and Liu J. I. // Physica C. — 1989. — 162—164. — P. 733.
11. Martinez J. C., Prejean J. J., Karpinski J., Kaldis E. and Bordet P. // Sol. State Commun. — 1990. — 75. — P. 315.

ELECTRON AND GAMMA-RAY IRRADIATED NTD Si p-n STRUCTURES STATIC AND DYNAMIC PARAMETERS TRADE-OFF

I.G.Marchenko, N.E.Zhdanovich, V.I.Karas'

Institute of Solid State and Semiconductor Physics, P. Brovki str. 17, Minsk, 220072 Belarus

E-mail: march@ifttp.bas-net.by

The comparison of different radiation defects types influence on static and dynamic parameters trade-off of power diodes fabricated on neutron-transmutation doped silicon have been fulfilled. Various defects sets were introduced utilizing electron irradiation ($E=6$ MeV), gamma-ray Co^{60} irradiation and electron irradiation and subsequent annealing at temperature 700°C . It is established that optimal trade-off between forward voltage drop and operation speed is achieved in case of electron irradiation and annealing. In this case recombination process is governed by defect with energy level near middle of forbidden gap ($E_C-0.53$ eV). The results obtained indicate on possibility of using these defect recombination properties for speed control in production of power fast high-voltage devices on the base of neutron-transmutation doped silicon.

Introduction

At resent time in technology of power fast semiconductor devices production new methods are used including irradiation with accelerated particles and gamma-rays. The substance of method consists of introduction into device structures radiation defects (RD's) being affective recombination centers. It is well known that different types of penetration radiation can generate different RD's types and in comparatively different concentrations. Thereby the need of investigation of different types of penetrating irradiation influence peculiarities on semiconductor devices parameters arises. In this work the peculiarities of high energy electrons and gamma ray influence on static and dynamic characteristics of p-n-structures used in production of power fast high voltage diodes were investigated.

Main part

In the present work the peculiarities of static (forward voltage drop U_F on the structure at current density $J_F=60$ A/cm 2) and dynamic characteristics (lifetime of non-equilibrium charge carriers (NCC) τ_p in the base structural area which was measured in accordance with Lax's method at a high injection level [1]), conditioned by introduction of different radiation defects into the device structures are presented. Introduction of defects was carried out with Co^{60} gamma-ray irradiation, electrons with energy 6 MeV at a room temperature, electron irradiation ($E=6$ MeV) and the subsequent annealing at the temperature of 700°C . Investigations were carried out on p-n-structures made by standard diffused technology on the basis of neutron transmutation doped silicon with specific resistance equal to 300 Ohm. The area of structures made 30 mm 2 ; the width of high-ohm base was 600 microns. Concentration and energy position of levels of the defects in the initial samples as well as the defects generated by irradiation (RD) and consequent annealing (RTD - radiation-thermal defects) were determined by the method of non-stationary capacitive spectroscopy (DLTS) [2].

Dependence of U_F on τ_p for three different sets of defects is shown on Figure 1.

Figure 2 demonstrates DLTS spectra of the structures under consideration. Spectrum (a) cor-

responds to the initial structure. As it can be seen from this spectrum, in initial structures there are four deep levels of defects located at the upper half of the forbidden zone ($E_{01} - E_C-0.22$ eV, $\sigma_n=2.44\cdot 10^{-14}$ cm $^{-2}$; $E_{02} - E_C -0.27$ eV, $\sigma_n=2.11\cdot 10^{-14}$ cm $^{-2}$; E_{03} (parameters are not defined); $E_{04} - E_C -0.53$ eV, $\sigma_n=1.55\cdot 10^{-15}$ cm $^{-2}$). In the lower half of the forbidden zone defects are not observed and thus this spectrum is not shown on the figure.

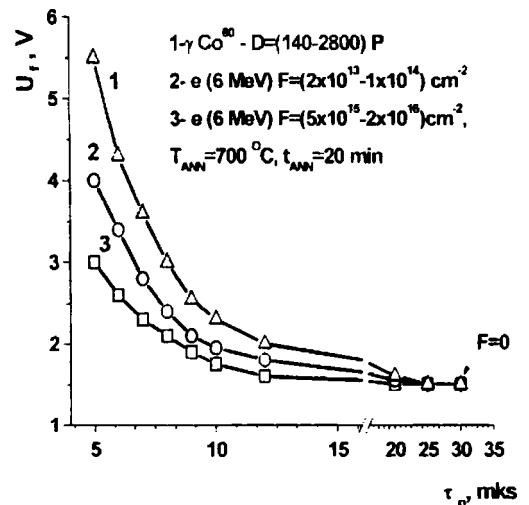


Figure 1. Dependence of forward voltage drop U_F on lifetime NCC τ_p in the samples with different

All observable levels are associated with technological defects, and some of them, apparently, have radiation nature as initial silicon was irradiated by neutrons during the process of neutron-transmutation doping. Spectra (b) and (c) correspond to the structures irradiated by electrons and gamma-rays accordingly. Parameters of levels of the defects observed in the spectrum are the following: $E_1 - E_C-0.18$ eV, $\sigma_n=1.86\cdot 10^{-14}$ cm $^{-2}$; $E_2 - E_C-0.25$ eV, $\sigma_n=4.73\cdot 10^{-15}$ cm $^{-2}$; $E_3 - E_C-0.27$ eV, $\sigma_n=2.11\cdot 10^{-17}$ cm $^{-2}$; $E_4 - E_C-0.41$ eV, $\sigma_n=8.2\cdot 10^{-16}$ cm $^{-2}$; $E_5 - E_C-0.53$ eV, $\sigma_n=1.55\cdot 10^{-15}$ cm $^{-2}$; $H_1 - E_V-0.36$ eV, $\sigma_p=2.5\cdot 10^{-15}$ cm $^{-2}$.

Analysis of the parameters of radiation defects has shown that level E_1 corresponds to the well-

known defect complex oxygen-vacancy (A-center), and levels E_2 , E_4 – divacancy. As regards levels E_3 and E_5 , they have the same parameters as levels E_{02} and E_{04} observed in the spectrum of unirradiated structure and, apparently, they are the same levels. According to the data available, level H_1 , belongs to complex C_i-O_i .

Spectrum (d) corresponds to the structure irradiated

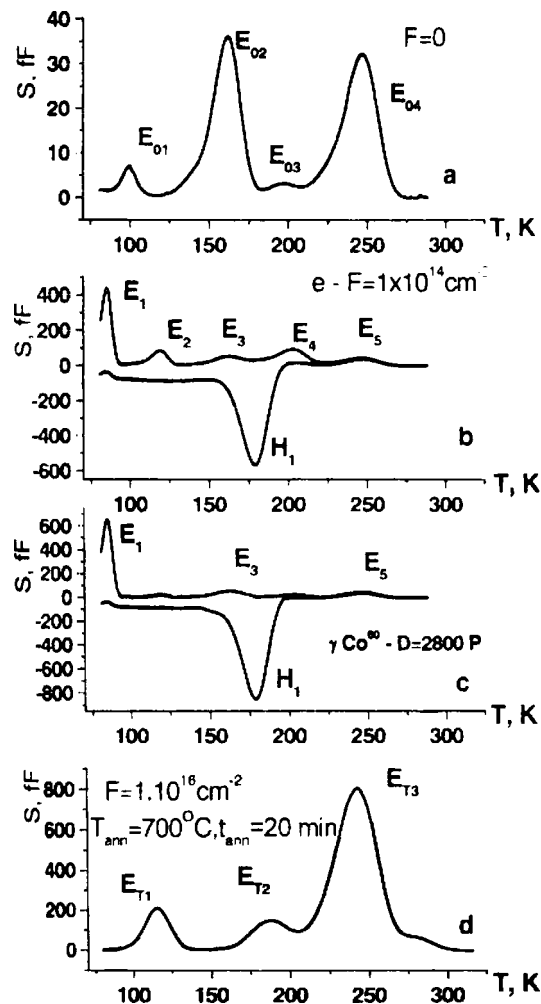


Figure 2. DLTS spectra of structures with different defect sets.

ated by electrons and annealed at 700°C . Parameters of the defects are the following: E_{T1} - E_C -0.20 eV, $\sigma_n=1.86\cdot 10^{-16} \text{ cm}^{-2}$; E_{T2} - E_C -0.32 eV, $\sigma_n=4.73\cdot 10^{-15} \text{ cm}^{-2}$; E_{T3} - E_C -0.53 eV, $\sigma_n=1.55\cdot 10^{-15} \text{ cm}^{-2}$. As it can be seen, characteristics of levels E_{T2} and E_{T3} coincide with characteristics of the levels observed in the initial silicon [3].

As it can be seen on Figure 1, the set of defects and their concentration in the device structures is responsible for trade-off of dynamic and static characteristics. For example, in case of gamma-ray irradiation (dependence 1) when re-

combination is presumably determined by defect E_1 (A-center), the worst trade-off of static and dynamic parameters is observed. In case of irradiation at a room temperature by electrons with energy equal to 6 MeV when apart from defect E_1 in the structure defects with levels E_2 and E_4 are also introduced (divacancy levels) and they also contribute to recombination processes; in such a situation trade-off of static and dynamic characteristics becomes a little bit better (dependence 2 on fig. 1). As regards the defect with level H_1 , here it is possible to assume (as it is introduced in the practically same proportion with level E_1 in cases of irradiation by gamma-rays and electrons) that its recombination properties in this case are not the determinative ones in comparison with similar parameters of levels E_1 , E_2 and E_4 . In case of radiation-thermal defects (dependence 3 on Fig. 1) when the dominating center of recombination is, apparently, the defect with level E_{T3} , the optimal trade-off of static and dynamic characteristics is observed. This data are in good agreement with the earlier obtained results by the authors of the study [4] where it was shown on the example of comparison of electron irradiation and doping with gold and platinum that the optimum trade-off of static and dynamic parameters is found for gold doping. It is related to the fact that gold generates the level located practically near the middle of the forbidden gap of silicon, and it gives the best result. The second place belonged to platinum doping and the third place - electron irradiation; it was correlated with the depth of the domination recombination centers position in the forbidden gap. In our case the similar results have been obtained.

Conclusion

Thus, the above-mentioned results lead to the conclusion that in case of use of radiation technologies for regulating of high-speed power high-voltage devices on NTD silicon the most preferable is use of recombination properties of radiation-thermal defects which are generated at RD annealing at temperature of 700°C , both from the point of view of optimum trade-off of static and dynamic characteristics and possibilities of simultaneous processing of many devices.

The present research study was carried out at a partial financial support of the Fundamental Research Fund of the Republic of Belarus.

References

1. Lax B, Newstadter S.T. // J. Appl. Phys. – 1984. V. 25. – P.1148.
2. Berman L.S., Lebedev A.A. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. Л.: Наука, 1981. 176 p.
3. Korshunov F.P., Zhdanovich N.E., Marchenko I.G., Karas V.I., Troshchinskii V.T. // Vacuum. – 2003. – V.70. – P.193.
4. Baliga B. J., Sun E. // IEEE Transactions on electron devices. - 1977. - V. ED-24. - № 6. - P.685.

STRUCTURAL CHANGES IN OXIDE BERYLLIUM AT EXTREME INFLUENCES

N.A. Oparina

Polotsk State University, 29, Blochina st., Novopolotsk

e-mail: polota@newmail.ru

Determination correlation in nonlinear modifications of crystal lattice which are results of action of radiation and shock loading is shown. It is detect appearance of advantage orientation in powder connection similar vurtsit are exposed to shock actions.

Experimental technique

Irradiation of the BeO powder have carried out in a nuclear reactor by fast neutrons fluence $5 \cdot 10^{20} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$. For decrease of the induced activity the samples were sustained long time at room temperature.

The BeO powder was explosively compacted in cylindrical storage ampoules. RDX-ammonite mixtures were used as explosives.

The specimens were examined under identical conditions using an X-ray diffractometer. Filtered CuK α -radiation was employed, the specimens were rotated in the microsection plane, the instrument adjustment was checked at regular intervals.

The statistical error pulse count did not exceed 3%. The position of diffraction lines was determined by the center of gravity $2\theta_0$ and from the maximum $2\theta_m$; integrated width B ($B=S/H$, where S - area, H - line height) and relative intensity of lines were also evaluated. Absolute error did not exceed 0.75' in determining line position and 1.5' in determining their width (at confidence level of 0.97).

Experimental results

Pronounced anisotropy of the position and form of the X-ray lines exhibited over the whole area of diffraction angles is characteristic of the irradiated BeO specimens. According to the changes in the irradiated specimens, the diffraction X-rays can be divided into two types: type hhO, hKO, and hOO lines which are apparently shifted towards the small diffraction angles; their left part is slightly asymmetrical; and lines with non-zero third index, which are characterized by increased spreading, they are splitted into two components: a narrow one J_0 and a spread diffuse component J_1 . The J_0 component is shifted significantly towards the small diffraction angles θ , while the J_1 component is located in close proximity to the angles of the non-irradiated specimen. Gravity center of lines of this type is shifted to the small angles of the diffraction area (Fig. 1).

The transformations of the X-ray diffraction lines following the radiation action agree with the known experimental data [1]. They can be accounted for by concentrations of different radiation defects: (1) point interstitial defects resulting mainly in the X-ray lines being shifted towards the small angles θ , i.e. in a and c parameters of the lattice being increased; (2) dislocation loops situated in the basis plane which are mainly responsible for spreading of the X-ray lines and for appearance of the diffuse component J_1 .

Thus, as compared with the non-irradiated BeO specimen, there have been in the irradiated BeO interstitial defects and dislocation loops distributed in

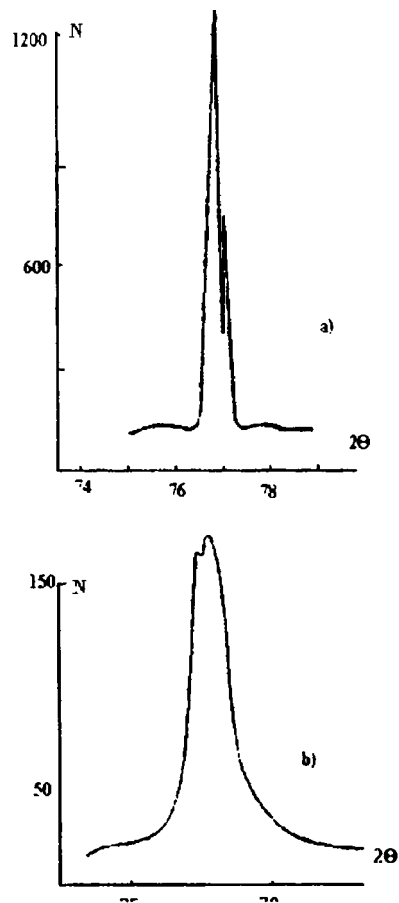


Fig. 1. The 103 BeO diffraction line prior to and after the neutron radiation. a)-initial non-irradiated; b) - irradiated.

the lattice. It can be said in this context that "defective" and "non-defective" BeO-powder specimens were explosively treated.

The X-ray diffraction curves of the explosively treated irradiated and non-irradiated bulk BeO specimens show the apparent re-distribution of the relative intensity of lines and their pronounced spreading, resulting in actual merging of some diffraction lines with the background. This resulted partly from the explosively treated bulk specimens being grain-oriented.

The X-ray diffraction lines of the explosively treated ion-irradiated BeO-powder specimens are spread as compared with the initial-state lines, the maximum are shifted to a degree towards the large angles (Fig. 2). Calculations of show the lines with $l=0$ to be shifted towards the smaller angles θ , while in case of lines $l \neq 0$ there is no such shifting. This

indicates the anisotropy characteristics of lattice deformation due to explosive treatment.

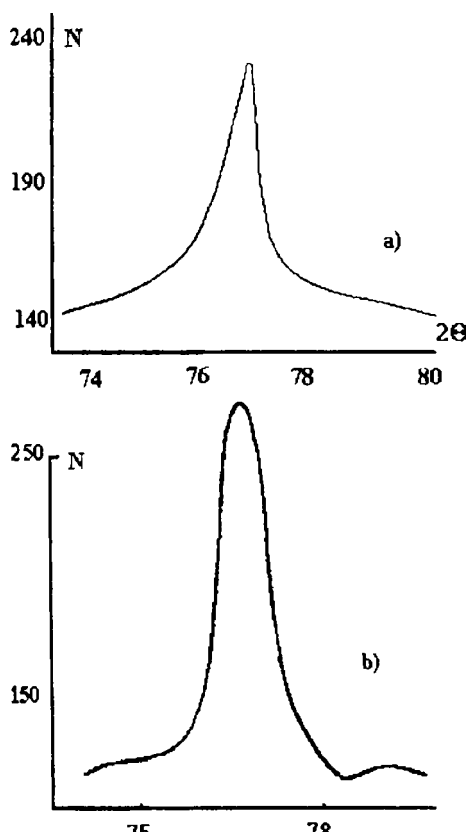


Fig.2. The 103 BeO X-ray diffraction line. a)-radiation + explosion; b)-non-irradiated + explosion

The explosive treatment resulted in the lattice parameters of the irradiated BeO being restored to its non-irradiated state, the diffuse component J_1 of lines with $l \neq 0$ disappears, lines width with $l=0$ decreases, while in case of $l \neq 0$ lines width is increased.

In case of the irradiated and explosively treated BeO specimens diffraction lines are spread less,

while the maximum are shifted more towards the large angles θ as compared with the non-irradiated explosively treated BeO specimens. Lines with $l \neq 0$ are asymmetrical and have extensions directed to the small angles θ . These effects can be accounted for by the fact that the shock compression initiated destruction of the radiation induced dislocation loops and concentrations in the basis plane and resulted in more uniform distribution of defects in the bulk of the specimen [2].

Discussion

Acting upon the BeO specimens with extreme factors: neutron radiation, explosive treatment and their combinations and comparing the results obtained have shown the neutron radiation to result in highly asymmetrical defects distribution with explosive treatment resulting in the uniform defects distribution in the bulk of the specimen and in more uniform redistribution of the radiation-induced defects in the bulk of the specimen. States of the irradiated and non-irradiated BeO specimens following explosive treatment are different. Explosive treatment of the irradiated specimens results in lesser lattice stresses and in more significant decrease of the lattice parameters as compared with the non-irradiated specimens.

Anisotropic character has X-ray lines spreading. Similar character of spreading testifies to not chaotic distribution of structural defects in crystal lattice. Explosion of irradiated BeO has resulted to appreciable "annealing" of radiating defects, that is has approached the material to the not irradiated condition, that it is possible to consider as initiated self-organizing.

References

1. *Konobelevskii S.T. Deistviye oblucheniya na materialy.* - Moskva.: Atomizdat, 1977. 450 p.
2. *Oparina N.A. // Interaction of radiation with solids: Proceedings of IV International Conference.* - Minsk, 2001. - p. 192.

ПОСТРАДИАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЛАТЕНТНЫХ ТРЕКАХ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ В ПОЛИМЕРАХ

О.В.Авдеенкова, Г.С.Жданов, В.Г.Нестеров

Государственный научный центр «Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского»,
249033, г. Обнинск Калужской обл., пл. Бондаренко, 1

E – mail: zhdanov@ippe.ru

Исследованы процессы термического отжига латентных треков в пленках ПЭТФ, облученных тяжелыми ионами с флюенсом $\sim 5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ в интервале от 100°C до 200°C . Проводили объемный и поверхностный отжиг в течение 20, 40, 60 мин и 1с, 3с и 5с, соответственно. Степень отжига оценивали по скорости химического травления облученных и исходных пленок. Наблюдаемое увеличение скорости химического травления в первый момент при температурах менее $120\text{--}140^\circ\text{C}$ обусловлено необратимыми изменениями свойств за счет протекания термоокислительных реакций, приводящих к увеличению степени повреждаемости полимера в треке и околотрековом объеме. С увеличением температуры и/или времени отжига скорость химического травления треков в полиэтилентерефталате постепенно уменьшается и становится равной скорости травления необлученного материала. Полученные результаты свидетельствуют, что образование треков - процесс обратимый: латентные треки в ПЭТФ «залечиваются». Этот факт нельзя объяснить протеканием только пост - радиационно-химических реакций. Скорее всего, наблюдаемый эффект обусловлен изменением надмолекулярной структуры полимера за счет распространения микроударных волн в околотрековом объеме.

Введение

Известно, что при нагревании облученной тяжелыми ионами пленки в результате увеличения интенсивности теплового движения и гибкости полимерных макромолекул происходит уменьшение размеров латентных трековых и при некоторой температуре их полное исчезновение («залечивание») [1-3]. Для неорганических тел, в том числе кристаллов, в литературе дано простое и правдоподобное объяснение этому явлению. При нагревании до определенной температуры с появлением подвижности происходит восстановление кристаллической решетки или упорядоченного состояния твердого тела. Таким образом, наблюдаются обратимые изменения в свойствах твердого тела. Для полимеров также наблюдается «отжиг» латентных треков, но, к сожалению, прямой аналогии с кристаллическими веществами провести нельзя. Известные в литературе данные по «отжигу» латентных треков в полимерах частично объясняют за счет протекания радиационно-химических реакций в треках. Детального изучения эффекта «залечивания» латентных треков в литературе не проводилось.

Таким образом, исследование закономерностей термического отжига латентных треков в полимерах позволит более глубоко понять механизм формирования и эволюции латентных треков тяжелых ионов в полимерах. Кроме теоретического значения, полученные закономерности могут служить основой для структурного модифицирования пор, т.е. получения профилированных пор в полимерах.

В работе на обширном экспериментальном материале исследованы процессы термического отжига латентных треков в пленках полиэтилентерефталата (ПЭТФ), облученных тяжелыми ионами с флюенсом $\sim 5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$.

Методика эксперимента

ПЭТФ пленки, облученные тяжелыми ионами с флюенсами не более $\sim 5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ подвергали воздействию высоких температур. Проводили поверхностный и объемный отжиг. Поверхностный отжиг осуществляли на термопрессе. Образец ПЭТФ пленки помещали между двумя глад-

кими металлическими пластинами таким образом, чтобы образец равномерно прижимался по всей площади. Нижняя пластина постоянно охлаждалась, чтобы отжиг осуществлялся только с одной стороны (поверхностный отжиг). Температуру верхней пластины регулировали от 120°C до 180°C . Времена воздействия термического отжига составляли 1-60 сек. Также поверхностный отжиг осуществляли путем воздействия горячего воздуха на одну из поверхностей пленки. Снизу поверхность пленки охлаждалась водой. Температуру регулировали от 140°C до 180°C . Объемный отжиг ПЭТФ пленки проводили в сушильном шкафу при равномерном нагреве по всей площади образцов. Температуру регулировали в диапазоне $120^\circ\text{C}\text{--}200^\circ\text{C}$. Времена воздействия - 20, 40 и 60 мин.

Далее отожженные и контрольный образцы обрабатывали в растворе щелочного неорганического реагента при выбранном режиме: температура травления ($75^\circ\text{C}\text{--}85^\circ\text{C}$) и концентрация щелочи ($\text{C}(\text{NaOH})=3.5\text{n}$). После химической обработки образцы промывали водой и высушивали воздухом. Времена травления образцов подбирали таким образом, чтобы диаметры пор были в диапазоне 0.1-0.35 мкм. Воздействие термического отжига изучали по диаметру пор полученных образцов и пропусканию воздуха через мембраны. Диаметр пор определяли методом точки «пузырька». Измерения по воздуху проводили следующим образом: через исследуемые образцы мембран площадью 1.4 см^2 пропускали одинаковый объем воздуха (с 2 до 1 атм.) и определяли время истечения.

Результаты и их обсуждение

1. Приповерхностный отжиг. Осуществляли с помощью термопресса. Времена отжига составляли 1с., 3с., 5с. и 1мин. Температуры отжига $120^\circ\text{C}\text{--}180^\circ\text{C}$. Результаты приведены на рис.1.

В первые моменты времени (1 сек., 2сек.) нагревания (при $T=140\text{--}150^\circ\text{C}$) облученной пленки происходит возрастание диаметров пор по сравнению с контрольными образцами. С увеличением времени обработки (от 3 сек.) и при уве-

личении температуры идет возрастание размеров латентных треков.

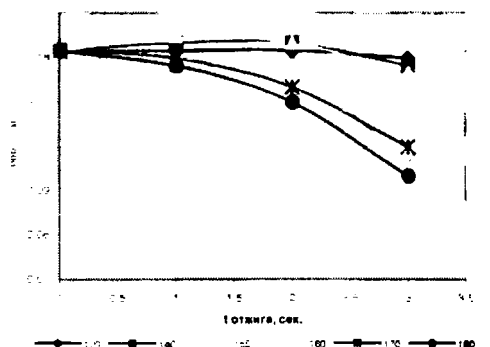


Рис.1 Зависимость диаметра пор от времени отжига при различных температурах.

2. Объемный отжиг. Проводили в сушильном шкафу в течение 20, 40 и 60 мин. Температура отжига 120°C-200°C. Использовали пленку с флюенсом $1.5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$. Образцы травили при $T=85^\circ\text{C}$. Результаты сведены в таблицы 2.1 и 2.2 и приведены на рис.2.

Таблица 2.1.

Зависимость диаметра пор от времени травления (контрольный образец).

Время травления	Ср. диаметр пор, мкм.
2 мин. 40 сек.	0.22-0.25
5 мин. 20 сек.	0.5
6 мин.	0.58

Таблица 2.2.

Зависимость диаметра пор (мкм) от времени отжига, температуры отжига и времени травления.

Темп. отжига, °C.	Время травления	Время отжига		
		20 мин.	40 мин.	60 мин.
120°C	5 мин. 20сек.	< 0.1	0.13	
	7 мин. 20 сек.	0.29	0.35	0.15-0.18
140°C	7 мин. 10сек.	0.12-0.14	< 0.1	
	9 мин. 10 сек.	0.35	0.3-0.33	0.35
	10 мин. 10 сек.	0.53	0.54	0.52
160°C	9 мин. 10сек.	< 0.1	< 0.1	< 0.1
	11 мин. 10 сек.	0.18	0.13-0.18	0.13
	12 мин. 10 сек.	0.28	0.13	0.3
180°C	13 мин. 10 сек.	0.33	0.25-0.28	0.3-0.33
	17 мин.	< 0.1	< 0.1	< 0.1
	18 мин. 30 сек.	< 0.1	0.3-0.35	< 0.1
	19 мин.	0.2	0.43	0.2



Рис.2. Зависимость диаметра пор от времени травления для различных температур отжига (время отжига 20 мин.)

Наглядно видно, что с увеличением температуры отжига существенно возрастает время появления сквозных пор и их рост аналогично порам в контрольном образце.

Заключение

Увеличение скорости химического травления при относительно невысоких температурах обусловлено необратимыми изменениями свойств за счет протекания пост-радиационно-химических и термо-окислительных реакций, приводящих к увеличению степени повреждаемости полимера в треке и околотрековом объеме. С увеличением температуры и времени отжига скорость химического травления трек в полиэтилентерефталате постепенно уменьшается и становится равной скорости травления необлученного материала. Полученные результаты свидетельствуют, что образование трек - процесс обратимый. Латентные треки в ПЭТФ отжигаются ("залечиваются"), т.е. поврежденный полимер восстанавливается, что нельзя объяснить протеканием радиационно-химических реакций. На наш взгляд, определяющую роль в повреждении полимера в околотрековом пространстве оказывают продольные микроударные волны. Действие тяжелой иона обладает спецификой, связанной, прежде всего, с высокой плотностью выделяемой энергии. За время взаимодействия иона с полимером поглощенная энергия не успевает диссипировать, что приводит к повышению температуры в треке и, как следствие, к появлению термоупругих напряжений, возникновению высоких локальных давлений и распространению микроударных волн в околотрековом объеме. По различным оценкам температура в треке (адиабатическое приближение) достигает 60-70 тыс. °C, а вызванный ею скачок давления на фронте волны - ~100-120 кбар. Разумно предположить, что в местах сжатия и расширения полимера при распространении микроударных волн могут происходить термомеханические реакции, приводящие к деградации полимера далеко за пределами зоны трека. Предлагаемая концепция объясняет целый ряд

экспериментальных результатов по превращению полимера на anomalно больших расстояниях от оси трека (до $\sim 0,2-0,3$ мкм) и не противоречат существующим моделям формирования латентных треков в полимерах. Закономерности одно-стороннего (приповерхностного) отжига латентных треков могут являться основой для создания технологии получения трековых мембран с профилированными порами, например, в виде усеченного конуса, песочных часов или бочкообразной формы.

Список литературы

1. Флейшер Р.Л., Прайс П.Б., Уокер Р.М. Ядерная физика и прикладные исследования. Треки заряженных частиц в твердых телах. Принципы и применения. – М.: Энергоатомиздат, 1981. – Ч.1. 152 с.
2. Дюррани С.А., Балл Р.К. Твердотельные ядерные детекторы. – М.: Энергоатомиздат, 1990. 380 с.
3. Маренный А.М. Диэлектрические трековые детекторы в радиационно- физическом и радиобиологическом эксперименте. – М.: Энергоатомиздат, 1987. 225 с.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 05-02-08130 – офи-э), РФФИ и Администрации г. Обнинска (грант № 05-03-96717).

POSTRADIATION PROCESSES IN LATENT TRACKS OF HEAVY IONS IN POLYMERS

O.V.Avdeenkova, G.S.Zhdanov, V.G.Nesterov.

State scientific centre of the Russian Federation "Institute of Physics and Power Engineering named after A.E. Leipunsky", Obninsk, Kaluga region, Russia, 249033

The authors studied the processes of the thermal annealing of latent tracks in PETF films irradiated with heavy ions at the flux of $\sim 5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ in the temperature range from 100°C to 200°C . The volumetric and surface annealings were being carried out during 20, 40, 60 min and 1с, 3с и 5с, accordingly. The degree of the annealing was estimated by the rate of the chemical etching of irradiated and primary films. The observable increasing of the rate of the chemical etching at relatively low temperatures is caused by irreversible changes in polymeric films. The reason for this phenomenon is thermoxidation reactions, which lead to the increasing of the vulnerability degree of the polymer in a track and around it.

The rate of chemical etching of tracks in polyethylene terephthalate with the increasing of the temperature and the time of the annealing is gradually decreasing and becoming equal to the rate of the etching of unirradiated material.

The obtained results make it clear that the formation of tracks is a reversible process: the latent tracks in PETF "heal up". We conclude that this phenomenon is caused by the changing of the supermolecular structure of a polymer. The latter in its turn is caused by the expansion of micro-shock waves in a near-track environment. During the time of the ion-polymer interaction the absorbed energy does not have enough time for dissipation. This causes the increasing of the temperature in a track, which leads to thermo-elastic strains, high local pressures and micro-shock waves.

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА, ПОДВЕРГНУТЫХ ВОЗДЕЙСТВИЮ ИМПУЛЬСАМИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.

И.И.Азарко¹⁾, В.Б.Оджаев¹⁾, П.В.Толстых¹⁾, С.А.Петров²⁾, М.В.Пузырев²⁾, О.А.Игнатенко³⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, г. Минск, пр. Независимости, 4.

²⁾БГУ НИУ Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко

³⁾ГНУ ИФТТИПП НАНБ

Методом электронного парамагнитного резонанса определено изменение концентрации парамагнитных центров образцов мелкодисперсных кристаллов синтетического алмаза (СА) после облучения импульсным лазерным излучением при нормальных условиях. Исследована зависимость изменения прочности монокристаллов от лазерного воздействия. Рассмотрены перспективы использования лазерного излучения при модификации сверхтвердых материалов.

Введение

Для развития современной электронной промышленности Республики Беларусь постоянно требуются все более качественные материалы. Экстремальная прочность и химическая инертность микрокристаллов синтетического алмаза, наряду с возможностью формирования низкоразмерных структур, делают возможным их использование в микроэлектронном оборудовании, эксплуатируемом практически при любых внешних условиях.

В данной работе исследуется результат воздействия импульсного лазера на порошки СА, т.к. метод лазерного отжига позволяет проводить модификацию материалов, обеспечивая при этом высокую скорость обработки, чистоту, хорошую воспроизводимость и как следствие, возможность введения в существующий техпроцесс.

Методика эксперимента

В настоящей работе была продолжена серия экспериментов с образцами кристаллов синтетических алмазов различных размеров, полученных методом спонтанного синтеза при давлении $P = 5,5$ ГПа и температуре $T = 1620$ К. В качестве катализатора использовались различные сплавы Mn-Ni с добавками, а источником углерода являлся графит марки ГМЗ-ОСЧ.

Для облучения кристаллов СА был применен импульсный неодимовый лазер, с длиной волны электромагнитного излучения 1064 нм и длительностью импульса по полувысоте 30 нс. Кристаллы СА помещали в стеклянные ампулы и подвергали лазерному воздействию при атмосферном давлении и комнатной температуре. При этом энергия лазерного импульса изменялась в пределах 2-7 Дж, а количество лазерных моноимпульсов – до 45.

Определение концентрации парамагнитных центров проводилось по спектрам ЭПР, регистрируемых на спектрометре "Varian E112".

Результаты

Были проведены измерения концентрации ПЦ Р1 и прочности кристаллов вследствие лазерного воздействия для кристаллов различной исходной прочности и зернистости. Для части образцов рассматривалось воздействие лазерного излучения различной энергии импульса от 2 до 8 Дж, а потом для отдельных значений энергии снима-

лась кинетика дефектообразования в зависимости от количества моноимпульсов лазерного облучения.

Из экспериментальных данных следует, что облучение неодимовым лазером импульсами с энергией до 5 Дж не приводит к изменению параметров спектров ЭПР кристаллов синтетического алмаза. На рис. 1 представлены зависимости интенсивности центральной компоненты спектра ПЦ Р1 образцов СА, различных марок от количества импульсов с энергией 7 Дж. При начальном лазерном облучении (количество моноимпульсов не превышает 15) независимо от исходной прочности кристаллов наблюдается рост интенсивности сигнала ЭПР, при этом ширина линии не из-

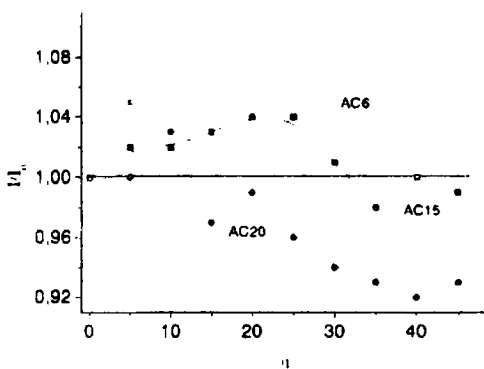


Рис.1 Зависимости относительной интенсивности центральной компоненты ЭПР спектра ПЦ Р1 от количества лазерных моноимпульсов для различных марок кристаллов синтетического алмаза.

меняется и, следовательно, наблюдается рост концентрации ПЦ Р1. Дальнейшее увеличение числа импульсов лазерного излучения, действующего на образцы, вызывает постепенное уменьшение как интенсивности, так и ширины линии, приводящее к уменьшению числа азотных дефектов дисперсной природы. Как и в случае нейтронного облучения, часть исходных атомов азота, находившихся в положении замещения атомов углерода, переходит в парамагнитное состояние.

Измерения прочности кристаллов на разрушение, проведенные после лазерного облучения пока не выявили прямой корреляции изменения концентрации ПЦ и значения прочности кристаллов. Следует отметить только тот факт, что для

большой части образцов наблюдается увеличение прочности кристаллов, уже как на первом этапе лазерного облучения (5 моноимпульсов с энергией 7 Дж), так и при длительном воздействии (45 моноимпульсов) (таблица).

Таблица

Значения прочности образцов до и после лазерного воздействия для различных марок кристаллов

	исходные значения прочности, Н	после лазерного облучения кристаллов, Н
АС20-1	15,84	16,21
АС20-2	15,84	19,57
АС15-1	11,19	12,83
АС15-2	11,19	11,3
АС6-1	9,74	10,59

Ранее было отмечено, что в зависимости от условий синтеза кристаллы характеризуются различным содержанием точечных дефектов, особенно примесей узельного азота и никеля и имеют различную прочность [1]. Как отмечалось в работе [2] в условиях малых пересыщений на начальном этапе синтеза атомы никеля встраиваются в узлы решетки. Во время периодов роста и растворения кристаллов в их поверхностных слоях образуются вакансии и собственные междоузельные атомы. Эти дефекты могут замещать и смещать узельные примесные атомы. Аналогичные процессы имеют место и при облучении кристаллов лазерными моноимпульсами, выделяемая при этом мощность эквивалентна тепловой энергии, затраченной на рост кристаллов в течение времени их синтеза.

Увеличение количества дефектов на начальном этапе облучения может происходить из-за разрушения связей в кристалле и перехода непарамагнитной части азота в узельное состояние, а так же «вытекания» в приповерхностные слои внутренних дефектов. При последующем энерге-

тическом воздействии возможен отжиг уже перешедших в наружные слои дефектов, что приводит к улучшению структуры кристалла и «освобождению места» для выхода к поверхности оставшихся внутренних дефектов.

Заключение

Для формирования алмазного нанокристалла максимального размера необходимо устранить неоднородность системы, т.е. удалить локальные препятствия в виде неправильной укладки слоев графита, наличия вакансий, структурных примесей, дислокаций и т.д. Все это можно сделать до или во время синтеза. Рост крупных кристаллов можно стимулировать увеличением времени синтеза посредством чередования циклов растворения-роста при определенных локальных термодинамических условиях: существованием градиентов температуры и давления, концентрацией примесей, составом расплава. Действие же лазерного облучения, используемое для выращенных кристаллов, позволяет как бы «продлить» стадию роста и вывести из объема часть дефектов, тем самым повысить прочность материала. Следует также отметить, что дополнительное использование лазерного излучения позволяет достичь высокой степени чистоты и точности процессов модификации синтезированных материалов, обеспечивающих изменения на наноструктурном уровне.

Список литературы

1. Дутов А.Г., Шипило В.Б., Комар В.А., Азарко И.И., Шипило Н.Б. // Неорг. материалы –2003.- Т.39, № 4. – С.1.
2. Шипило В.Б., Дутов А.Г., Комар В.А., Шипило Н.Б., Азарко И.И. // Неорганические материалы. – 2005. – Т.41, № 3. – С.1.

INVESTIGATION OF LASER IRRADIATED SYNTHETIC DIAMOND CRYSTALS

I.I.Azarko¹⁾, V.B.Odzhayev¹⁾, P.V.Tolstykh¹⁾, S.A.Petrov²⁾, M.V.Puzyrev²⁾, O.A.Ignatenco³⁾

¹⁾Belorussian State University, F. Skorina av.4, Minsk 220050, Belarus

²⁾A.N. Sevchenko Scientific-Research Institute of Applied Physics Problems, Kurchatov str. 7, Minsk 220064

³⁾IFTTP National Academy of Sciences of Belarus, P. Brovka str., 17, Minsk 220726

Method of electron paramagnetic resonance was used to study the paramagnetic centers concentration in the samples of the synthetic diamond fine-dispersed crystals exposed to pulse laser irradiation under normal conditions. It was found that the hardness of the samples depends on the laser impact. Some perspectives of possible laser application towards super hard materials modification are discussed.

ВЛИЯНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР НА УСТОЙЧИВОСТЬ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В GaAs

В.В.Акунец, В.В.Гусаков, В.Ф.Стельмах

Белгосуниверситет (220050, Республика Беларусь, Минск, пр. Независимости, 4, тел. 2265744)

Исследованы характеристики устойчивости точечных радиационных дефектов в эпитаксиальных p++-n-p+ структурах GaAs в пассивном режиме и режиме доменной неустойчивости, т.е. в присутствии динамических низкоразмерных неоднородностей - доменов сильного электрического поля. Обнаружен ускоренный отжиг радиационных дефектов при наличии доменов сильного электрического поля, определены его особенности. Предложена модель ускорения термического отжига дефектов в n-GaAs, стимулированного неупругим междолинным рассеянием тяжелых электронов обогатенной области домена на точечных РД.

Введение

Полупроводниковые сверхвысокочастотные активные элементы на основе p++-n-p+ структур GaAs характеризуются наличием в рабочем объеме кристалла двумерных динамических низкоразмерных неоднородностей - электрических доменов и связанного с ними сильного электрического поля (СЭП). При облучении таких приборов в активном режиме могут проявляться существенные отличия в поведении стабильных радиационных дефектов (РД) по сравнению с облучением в пассивном режиме, обусловленные воздействием электрических доменов на накопление и устойчивость РД в активной области структур. Действительно, нами обнаружено, что при облучении p++-n-p+ GaAs структур γ -квантами Co^{60} в активном режиме не происходит существенных изменений параметров структур вплоть до критических значений потоков повреждения, характерных для облучения в пассивном режиме [1]. При облучении реакторными нейтронами средняя скорость изменения параметров структуры в несколько раз меньше при облучении в режиме доменной неустойчивости (ДН). Показано, что обнаруженный эффект повышенной радиационной стойкости p++-n-p+ структур GaAs в активном режиме обусловлен влиянием на накопление точечных РД в активной области структур доменов СЭП.

Поскольку p++-n-p+ структуры GaAs широко используются в качестве сверхвысокочастотных активных элементов в частотных диапазонах до 100 ГГц и выше, возможность повышения их радиационной стойкости в режиме ДН является перспективным путем обеспечения работоспособности этих устройств в сложных условиях.

Следующим шагом в изучении воздействия динамических низкоразмерных структур на радиационные дефекты должны стать исследования влияния доменов СЭП на устойчивость уже сформировавшихся (в отличие от подхода, реализованного в [1]) точечных радиационных дефектов в GaAs и установление механизмов взаимодействия точечных РД с доменами СЭП.

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования были выбраны p++-n-p+ эпитаксиальные структуры GaAs. Исследованные структуры имели контактные слои с концентрацией свободных электронов $1 \times 10^{17} \dots 1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, длина активной области находилась в пределах 9...16 мкм, кон-

ходила в пределах 9...16 мкм, концентрация носителей в p-слое составляла $(0,9 \dots 2,0) \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Облучение структур в пассивном режиме проводилось γ -квантами Co^{60} на установке МРХ- γ -25М (интенсивность облучения 560 Р/с, температура облучения $T \leq 40 \text{ }^\circ\text{C}$).

Изохронный и изотермический отжиг предварительно облученных в пассивном режиме p++-n-p+ структур проводился в интервале температур 50 - 300 $^\circ\text{C}$. Параметры устойчивости исследовались в процессе термического отжига как в пассивном режиме, так и в режиме ДН (активный режим). При отжиге в режиме ДН p++-n-p+ структура размещалась в сверхвысокочастотном резонаторе 3-см диапазона с регулируемой температурой теплоотвода, в ходе отжига контролировались статические и СВЧ-параметры структур.

Измерение параметров вольт-амперных характеристик структур осуществлялось импульсным способом при разных длительностях импульсов.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Обнаруженный нами [1] эффект повышенной радиационной стойкости структур в активном режиме может определяться двумя причинами: либо в условиях ДН происходит атермический или стимулированный доменами СЭП отжиг устойчивых точечных РД, либо домен СЭП препятствует образованию стабильных РД, приводя к аннигиляции пар Френкеля, генерируемых облучением. В случае, если справедливо первое предположение, должен наблюдаться стимулированный низкоразмерной динамической неоднородностью отжиг точечных РД в p-области структур, предварительно облученных в пассивном режиме.

Результаты экспериментальных исследований отжига РД в рабочей области структур сводятся к следующему:

- изменение характеристик предварительно облученных структур при отжиге в пассивном режиме полностью описывается параметрами термической устойчивости радиационных дефектов в n-GaAs.
- в активном режиме (т.е. в присутствии домена СЭП) действительно существует стимулированный ДН отжиг радиационных дефектов, введенных при облучении γ -квантами Co^{60} , и

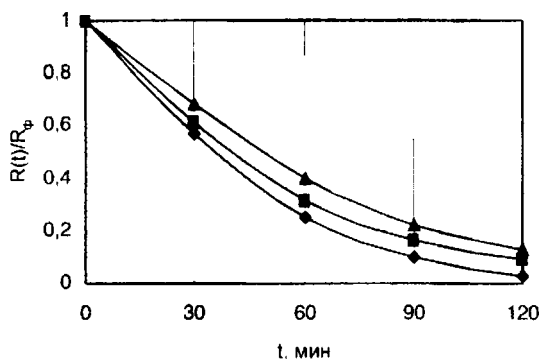


Рис. Кинетика восстановления параметров трех полупроводниковых структур GaAs при отжиге в условиях доменной неустойчивости.

Сплошные линии — теоретический расчет восстановления параметров структур при значениях энергии активации отжига на 0,32 эВ меньше, чем в отсутствие домена СЭП.

восстановление параметров структур до исходных значений.

Основные закономерности стимулированного отжига таковы:

- Отжиг практически не наблюдается в отсутствие ДН, т.е. при смещениях ниже порогового или для структур, облученных потоками выше критического потока повреждения Фк (потока, соответствующего прекращению генерации).
- Кинетика отжига качественно подобна кинетике термического отжига, однако отжиг в условиях ДН наблюдается при температурах 100 – 130 °С, т.е. наблюдается сдвиг стадии отжига по сравнению с термическим отжигом на ~ 100 °С.
- Для структур, облученных потоками, близкими к критическому, восстановление параметров структур также практически не наблюдается и в условиях ДН (при температуре активной области 60 – 80 °С). Отжиг РД в таких структурах происходит лишь при повышении температуры внешнего теплоотвода на 20-30 °С.

Эти особенности свидетельствуют о том, что специфический отжиг РД в п-области структур связан с доменом СЭП. В то же время кинетика отжига, а также тот факт, что отжиг в активном режиме наблюдается с температуры ~100 °С, говорит о стимулирующем характере термического отжига, а не об атермических процессах. Сравнение кривых такого стимулированного отжига с кривыми термического отжига показывает, что в условиях ДН стадия отжига точечных РД сдвигается на ~100 °С, что по сути соответствует увеличению скорости отжига на 3 порядка.

Оценка стационарной концентрации точечных РД, обусловленной одновременным воздействием γ -квантов Co^{60} , вызывающих генерацию точечных РД, и домена СЭП, стимулирующего их отжиг, (т.е. в ситуации, моделирующей облучение в активном режиме), дает значение $1 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Такая концентрация дефектов должна приводить

к изменению, например, сопротивления структур R на ~ 0,5%, что существенно меньше ошибки измерения R . Таким образом, обнаруженный нами стимулированный доменом СЭП отжиг точечных радиационных дефектов может являться главной причиной того, что в присутствии доменов СЭП не происходит накопление РД при облучении в активном режиме.

О механизме ускорения термического отжига точечных радиационных дефектов в p-GaAs в условиях доменной неустойчивости

Характерные особенности домена СЭП по сравнению с областью вне домена заключаются в следующем:

- высокие значения локального электрического поля; в исследованных структурах максимальное значение поля достигают $7 \times 10^4 \text{ В/см}$.
- неоднородное распределение носителей в домене (дипольный слой); в обогащенном слое концентрация тяжелых носителей заряда составляет 10^{16} см^{-3} , в обедненном — менее 10^{13} см^{-3} .
- наличие горячих и тяжелых электронов верхней долины

Обусловленные известными механизмами снижения устойчивости РД (Пуля-Френкеля, динамического изменения зарядового состояния при прохождении обедненного и обогащенного слоев, инверсии потенциала — механизм Бургуэна) показывает, что эти механизмы не могут объяснить эффект ускорения термического отжига точечных радиационных дефектов в p-GaAs в условиях доменной неустойчивости.

Анализ воздействия домена на точечные РД должен проводиться в рамках представлений о домене СЭП как о двумерной неравновесной области кристалла со всеми закономерностями, присущими системам с положительной обратной связью. Тяжелый (т.е. сильно связанный с решеткой) электрон рассматривается как специфическая локальная возбужденная область и самой атомной системы. В связи с этим следует предполагать и большее по сравнению с легким электроном эффективное взаимодействие с дефектами структуры. В домене существуют локальные упругие напряжения в результате обратного пьезоэффекта, вызываемого полем домена [2]. Таким образом, домен СЭП как возбужденная область кристалла — это двумерный ансамбль тяжелых электронов, характеризующийся особыми причинно-следственными связями между напряженным состоянием атомной системы и высоким электрическим полем. Это в совокупности может оказывать существенное влияние на устойчивость и скорость диффузии компонентов пар Френкеля, образующих точечные РД.

Феноменологически воздействие тяжелого электрона на РД может быть описано и в рамках зонной теории (строго говоря, не вполне применимой к областям в отношении низкоразмерных структур, каковой является обогащенный слой домена СЭП с длиной в десятки нанометров) как

неупругое междолинное рассеяние тяжелых электронов обогащенной области домена на дефекте. При этом их избыточная энергия передается радиационному дефекту, тем самым уменьшая энергетический барьер активации дефекта. Подобный эффект стимулирования отжига РД наблюдался в GaAs и при захвате неравновесных электронов на РД при безызлучательной рекомбинации.

В соответствии с предлагаемой моделью процесса электрон верхней долины при рассеянии на РД может передать дефекту энергию порядка 0,36 эВ, тем самым уменьшив энергетический барьер активации на указанную величину. В экспериментах по термическому отжигу это должно появляться в уменьшении энергии активации. При этом существенно, как говорилось выше, что при переходе электрона в верхнюю долину вероятность его неупругого рассеяния на точечных дефектах возрастает.

Для обоснования механизма неупругого рассеяния тяжелых электронов на РД проведен анализ кинетики (зависимости сопротивления в слабом поле R от времени t) стимулированного термического отжига РД. Поскольку в условиях ДН проведение изотермического отжига затруднено тем, что в процессе отжига уменьшается сопротивление структур и, соответственно, возрастает рассеиваемая мощность и температура, анализировались кривые $R(t)$ с учетом изменения температуры структур при отжиге (рис). Показано, что кинетика отжига РД в условиях ДН может быть описана уравнениями отжига точечных РД в n-GaAs при значениях энергии активации, которая на $0,32 \pm 0,06$ эВ меньше, чем энергия активации термического отжига точечных РД в отсутствии

ДН. Это значение близко к величине разности энергий верхней и нижней долины С-зоны GaAs (0,36 эВ), что подтверждает предлагаемый механизм ускорения термического отжига точечных РД в n-GaAs, обусловленный неупругим междолинным рассеянием тяжелых электронов обогащенной области домена на точечных РД.

Заключение

В результате проведенных исследований обнаружено явление стимулированного отжига точечных радиационных дефектов в n-GaAs и восстановления параметров $p^+ - n - p^+$ структур в условиях ДН, установлено, что этот эффект обусловлен влиянием низкоразмерных неоднородностей электрического поля на устойчивость РД. Предложена модель ускорения термического отжига точечных РД в n-GaAs в условиях ДН, обусловленного неупругим междолинным рассеянием тяжелых электронов обогащенной области домена на точечных РД. Показано, что изменение устойчивости точечных РД в присутствии домена СЭП в соответствии с предлагаемой моделью позволяет описать наблюдаемые экспериментально результаты.

Список литературы

1. Гусаков В.В., Стельмах В.Ф. // 4-я международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 3-5 октября 2001 г., Минск, Беларусь. - С.130
2. Kravchenko V. N., Minina N. YA., Savin A. M., Berman I.V., Hansen O.P., Sorensen C.B. // international Journal of High Pressure Research. – 2002. - Vol.22. № 2. – P.305.

EFFECT OF DYNAMIC LOW DIMENSIONAL STRUCTURES ON STABILITY OF POINT-LIKE RADIATION DEFECTS IN GaAs

V.V.Akunets, V.V.Husakou, V.F.Stelmah

Belarussian State University, av. Independence 4, 220080 Minsk, phone 226-57-44

Stability properties of point-like radiation defects (RD) in $n^{++}-n-n^{++}$ epitaxial GaAs structures in passive regime and indomain instability regime (i.e. in presence of strong electric-field domains as dynamic low-dimensional inhomogeneities) are studied. We have determined, that observed accelerated RD annealing is due to effect of strong electric field domain on stability of point-like radiation defects in GaAs. The model of accelerated RD annealing due to hard electrons unelastic scattering on point-like RD are suggested.

УСКОРЕННЫЕ ТЯЖЕЛЫЕ ИОНЫ - ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ УНИКАЛЬНЫХ ПРИЗНАКОВ ЗАЩИТЫ ОТ ПОДДЕЛОК

Б.И. Белоусов¹⁾, А.Б. Белоусов¹⁾, Г.С. Жданов²⁾, П.Ю. Апель³⁾, С.Н. Дмитриев³⁾

¹⁾ Научно-производственная фирма «ОКТО», Москва, Россия, okto@aha.ru

²⁾ Государственный научный центр «Физико-энергетический институт им. академика А.И. Лейпунского», Обнинск, Россия, zhdanov@ippe.ru

³⁾ Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия, apel@lnr.jinr.ru

Проблема подделок является актуальной практически во всех сферах человеческой деятельности и охватывает все государства мира. Особенно ощутим ущерб от подделок в медицине (подделка лекарств), в машиностроении (подделка частей машин, включая запасные части самолетов), в финансовой и банковской сфере (подделка банкнот, ценных бумаг), в государственных и международных структурах безопасности (подделка паспортов, проездных документов и удостоверений). Огромные потери от подделок несут производители массовой продукции. Современные технологии защиты от подделок весьма быстро осваиваются предприятиями, выпускающими поддельную продукцию, что значительно затрудняет, а порой и исключает возможность выявления подделок. Применение ускоренных тяжелых ионов в борьбе с подделками в корне изменяет уровни защиты и ее признаки.

Введение

Материалы с заданными оптическими характеристиками традиционно получают на основе тонких слоев (покрытий) или с помощью введения в материал мелкодисперсных частиц определенного размера. В связи с развитием техники получения ускоренных тяжелых ионов и метода визуализации ядерных треков (путем протравливания полых каналов на месте латентных треков) появилась реальная возможность получения материалов с заданными оптическими характеристиками принципиально новым способом. Используя различные условия облучения и структуру пучка тяжелых ионов (например, изотропное угловое распределение ионов в пространстве, параллельный пучок ионов под различными углами к поверхности пленки, энергию, массу, заряд ионов и т.д.) можно в широком диапазоне менять интегральные оптические характеристики полимерных пленок. Множества микропор на тонкой полимерной пленке рассматриваются как случайные, трехмерные образы, сформированные своеобразным генератором случайных чисел - ускорителем заряженных частиц. При облучении пленки потоком заряженных частиц координаты положения треков на ней носят случайный характер, а геометрические параметры микропор, полученных после физико-химической обработки треков, границы множества микропор и другие параметры записи информации, задаются заранее в зависимости от поставленной задачи.

В задачу исследований входило определение режимов облучения и физико-химической обработки облученной пленки с целью получения носителя информации, обладающего защитными признаками с возможностью идентификации последних визуальными и приборными средствами.

Методика эксперимента

Пленку ПЭТФ (Hostaphan, 12 мкм) облучали на ускорителе У - 400, ионами Kr^{+9} с энергией 250 МэВ на цилиндре ($D = 100$ мм) через маску (расчетная плотность облучения пленки за прорезью W маски - $3 \cdot 10^6$ см⁻²). Совместное расположение маски, цилиндра и пленки в сочетании с конфигурацией маски дало возможность получать на пленке полосы с различными плотностями тре-

ков и их угловой ориентацией, в том числе, и полосы с противоположными направлениями треков относительно нормали к поверхности облучения.

Маска выполнена из металлического листа (Al) толщиной 1,0 мм и имеет серию различных отверстий, расположенных на поле шириной 300 мм. Ряд отверстий в маске расположены на расстоянии 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 мм от ее горизонтальной оси симметрии, что обеспечивает получение треков на пленке соответственно под углами 5,7°; 11,5°; 17,4°; 23,6°; 30,0°. После облучения ионами на ускорителе пленку облучали УФ-излучением, а затем подвергали химическому травлению раствором NaOH (5,8 н), $T = 90^{\circ}C$ под номинальный диаметр пор - 2,0 мкм. Испытания полученных материалов проводили с помощью оптической и электронной микроскопии, а также на специальных стендах: светотехнических измерений индикатрис рассеяния в видимом диапазоне спектра; оптико-электронных испытаний для регистрации и компьютерной обработки изображений микропор.

Для повышения оптического контраста при визуальных и приборных исследованиях поры некоторых образцов ядерных мембран заполнялись специальными красками с мелкодисперсными красителями различного спектрального состава.

Результаты и их обсуждение

Ускоренные тяжелые ионы создают в облучаемом материале неповторимую структуру треков, которая после обработки, превращается в структуру микропор с уникальной топологией. При плотности облучения порядка $10^6 - 10^7$ см⁻² даже небольшой фрагмент такого материала (пленки) несет уникальный топологический признак, который обозначается как уникальный защитный признак. Этот фрагмент можно нанести на подлинное изделие, а защитный признак сфотографировать и занести базу данных защитных признаков подлинных изделий. Такой защитный признак невозможно повторить или скопировать.

Ускоренные тяжелые ионы создают в облучаемом материале такую структуру треков, которая после обработки, образует в материале анизотропные оптические свойства. Эти свойства

выступают как защитные. Их можно идентифицировать визуально или с помощью приборов.

Созданные микропоры диаметром порядка 1 мкм и протяженностью 10 – 20 мкм (включая их фиксированную или заданную ориентацию в толщине пленки) уже являются защитными признаками. Такие признаки невозможно скопировать – для этого отсутствуют физические и технические возможности.

Материалы исследований оптических и электронно-микроскопических изображений ядерных мембран позволили оптимизировать согласование параметров множества микропор как образов с алгоритмом обработки этих образов с целью их максимального соответствия защитным признакам, удобству их сохранению в базе данных защитных признаков и последующего процесса идентификации. При создании алгоритма обработки изображений была учтена высокая однородность пор по размерам, которая резко нарушается с ростом пористости из-за образования конгломератов. При обработке изображений специальный фильтр отфильтровывает изображения, которые по площади отличаются от площади единичных пор. Количество пор в изображении должно быть достаточным для представительной выборки. Поэтому для компьютерной идентификации (с учетом минимального содержания конгломератов пор при пористости до 7 %) выбран рабочий диапазон диаметров пор 1,5 – 3,0 мкм (нижний предел ограничивается разрешающей способностью устройств ввода изображений в компьютер) при плотностях пор от $1 \cdot 10^6$ до $4 \cdot 10^6$ см². Исследования индикатрисы рассеяния позволили выявить анизотропные оптические свойства ядерных мембран. Минимальное ослабление светового потока наблюдается в направлении, совпадающим с направлением пор. Существенное влияние на анизотропные свойства ядер-

ных мембран оказывают плотность и геометрические параметры пор. Расчеты и проведенные эксперименты показали, что оптическая анизотропия ядерных мембран выше у мембран с меньшим диаметром пор и меньше у мембран, содержащих значительную долю конгломератов. Наилучшие результаты, демонстрирующие анизотропные свойства ядерных мембран в видимом диапазоне спектра, были получены на образцах с пористостью 7 %, диаметром пор 2 – 3 мкм и плотностью $3 \cdot 10^6$ см² в угловом диапазоне ориентации пор 15° – 25° .

Выводы

Разработана методика и исследованы свойства ядерных мембран, позволившие определить их параметры и свойства, как защитные признаки – случайный характер топологии расположения пор; анизотропные свойства ядерных мембран и микронные размеры пор в объеме пленки.

Создана уникальная защита изделий от подделок, основанная на регистрации топологии пор в качестве индивидуального и уникального защитного признака, который невозможно повторить, скопировать или подделать. Результаты проведенных исследований легли в основу создания системы защиты изделий от подделок и копирования, включающую – носитель информации в виде защитных пленок, марок, приборов для контроля и компьютерной идентификации.

В настоящее время технология применяется для защиты ценных бумаг (Газпромбанк, Москва, РФ) и культурных ценностей (Московская служба по сохранению культурных ценностей, Москва, РФ). Планируется использование системы для защиты от подделок различных изделий: паспортов; денежных знаков; ценных бумаг; дипломов; пластиковых карт; произведений искусства и др.

THE ACCELERATED HEAVY IONS – THE BASE FOR CREATION OF THE UNIQUE PROTECTIVE SIGNS AGAINST FORGERY

B. Belousov¹⁾, A. Belousov¹⁾, G. Zhdanov²⁾, P. Apel³⁾, S. Dmitriev³⁾

¹⁾ OKTO Ltd., Russia, okto@aha.ru;

²⁾ IPPE, Russia, zhdanov@ippe.ru;

³⁾ JINR, Russia, apel@lnr.jinr.ru

The problem of product protection and identification is urgent in all areas of human activity and concerns all the States of the World. This problem is of particular importance in pharmaceuticals (counterfeit of drugs), in machinery (counterfeit of spare parts, including parts for airplanes), in financial and banking areas (forgery of banknotes, securities), in the state and international security areas (forgery of passports and ID). Especially manufacturers of consumer goods suffer big damage caused by counterfeit. Nowadays counterfeiters rather easily master modern protective technologies, which makes it difficult and sometimes impossible to reveal their products. The use of swift heavy ions in combating falsification of products may radically change the levels of protection and its signs.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ОТЖИГ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИТТЕРБИЕМ

Д.И.Бринкевич, В.С.Просолович, Ю.Н.Янковский

Белорусский государственный университет, пр.Независимости, 4, Минск-220050, Беларусь
Тел: +(375 17) 2095051; e-mail:prosolovich@bsu.by

Исследовано поведение редкоземельного элемента Yb при низкоэнергетичной имплантации и последующем отжиге пластин монокристаллического кремния. Показано, что в процессе отжига при 450°C наблюдается смещение профиля распределения внедренного Yb к поверхности, интенсивность которого существенно зависит от кристаллографической ориентации пластины кремния. В имплантированных Yb пластинах КЭФ-4.5(100) рассматриваемый процесс протекал интенсивнее, чем в пластинах КДБ-0.3 с ориентацией (111). Дополнительная имплантация донорных легирующих примесей (P, Sb) в пластины КДБ-0.3 (111) замедляла диффузию иттербия к поверхности. После отжига при 450°C имплантированных совместно иттербием и бором пластин КЭФ-4.5(100) большая часть атомов Yb находится у поверхности и дальнейшее повышение температуры не оказывает существенного влияния на вид профилей распределения иттербия. При температуре 450°C миграция атомов Yb к поверхности вызвана радиационно-стимулированной диффузией по, предположительно, вакансионному механизму.

Введение

Кремний, имплантированный редкоземельными элементами (РЗЭ), интенсивно исследуется в последние годы [1-4] в связи с перспективами создания светоизлучающих приборов на внутрицентровых f-f – переходах, совместимых с волоконно-оптическими средствами связи. Лантаноиды имеют чрезвычайно низкие коэффициенты диффузии в кремнии [5]. Однако облучение кремния способно при определенных условиях существенно изменить диффузионную способность примесей, что в значительной степени обусловлено увеличением концентрации дефектов кристаллической решетки, по которым осуществляется диффузия.

Ранее [6,7] отмечалось, что даже высокотемпературный (свыше 900°C) отжиг существенно не изменяет профиль распределения лантаноидов (Er, Yb, Dy), имплантированных с высокими (0,5-2,0 МэВ) энергиями дозами до $(1-3) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. В образцах с аморфизированным слоем (дозы имплантации $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и выше) в процессе отжига атомы РЗЭ следуют за фронтом кристаллизации вследствие низкого коэффициента распределения.

В настоящей работе исследовалось поведение редкоземельного элемента Yb при низкоэнергетичной имплантации и последующем отжиге. Температура отжига (450°C) выбиралась существенно ниже температуры рекристаллизации (600°C) аморфизированного слоя.

Методика эксперимента

Имплантация ионов Yb⁺ с энергиями от 35 до 60 кэВ дозой до $1,25 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и ионами В⁺, Sb⁺ и Р⁺ с энергией 35 кэВ; дозой до $6,25 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ осуществлялась при комнатной температуре на ускорителях ИЛУ-4 и «Balzers» в поверхность с ориентацией ~ 7° от кристаллографических направлений с малыми индексами. Плотности ионного тока варьировались в интервале от 0,3 до 2,5 мкА/см². Внедрение ионов производилось в пластины кремния КДБ0,3 (111) и КЭФ4,5 (100) толщиной 450±20 мкм. Профили распределения Yb и легирующих примесей определяли методами масс-спектрометрии вторичных ионов на установке IMS-4f фирмы «Сатеса» (зондирующий пучок – ионы O₂⁺ с энергией 5,5 кэВ) и резерфор-

довского обратного рассеяния (ионы He⁺ с энергией 1,0-3,0 МэВ). Изотермические отжижки при температурах 450 и 950 °C длительностью до 30 минут проводились в вакууме.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В процессе низкотемпературной (450°C) термообработки ионно-имплантированных слоев Si:Yb максимум распределения атомов иттербия сдвигается к поверхности; его концентрация в приповерхностном слое возрастает (рис.1). Интенсивность указанного процесса возрастает с

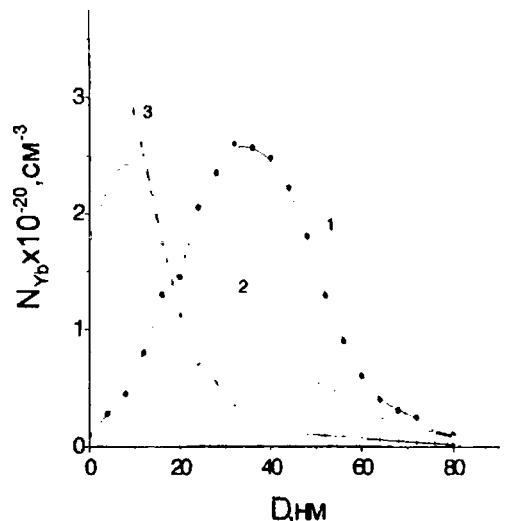


Рис. 1. Профили распределения Yb, измеренные методом резерфордовского обратного рассеяния после имплантации (60 кэВ; 200 мкКл/см²) в пластины КДБ-0.3(111) (1) и отжига длительностью 15 мин. при температурах 450°C (2) и 950°C (3).

повышением температуры. После отжига длительностью 15 минут при 950°C подавляющее количество атомов лантаноида находится в приповерхностной области глубиной до 100 Å, увеличение длительности термообработки не приводит к дальнейшему существенному изменению вида профиля распределения РЗЭ. При этом наблюдается снижение его концентрации в припо-

верхностной области вследствие выхода примеси на поверхность, о чем свидетельствуют Оже-спектры указанных образцов, полученные при удалении поверхностных слоев кремния пучком ионов Ar^+ со скоростью 10-20 Å/мин.

На скорость миграции атомов иттербия к поверхности существенное влияние оказывала кристаллографическая ориентация пластины кремния. В имплантированных Yb пластинах КЭФ-4.5(100) рассматриваемый процесс протекал значительно интенсивнее, чем в пластинах КДБ-0.3 с ориентацией (111). В этих пластинах даже после отжига при 450°C подавляющая часть атомов Yb находилась у поверхности (на глубине не превышающей 8-10 нм).

Отметим, что профиль распределения дефектов в процессе отжига при 450°C также смещался к поверхности (рис.2) и ориентация пластины оказывала на него аналогичное влияние. Так, если в пластинах КДБ-0.3 (111) максимум распределения дефектов после отжига при 450°C находился на глубине ~ 335 Å, то в КЭФ-4.5(100) – при 175 Å.

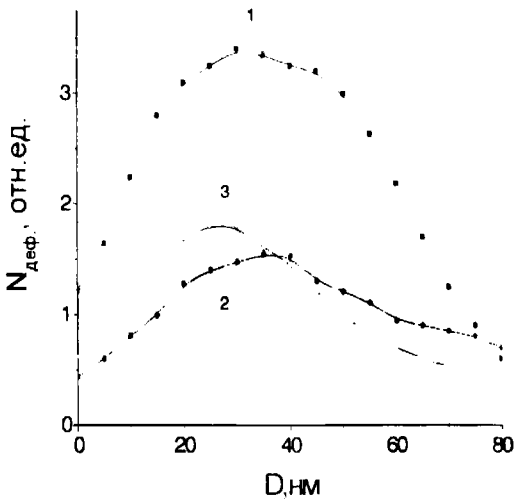


Рис.2. Измеренные методом резерфордовского обратного рассеяния профили распределения дефектов после имплантации Yb (60 кэВ; 200 мкКл/см²) (1) в пластины КДБ-0.3 (111) и после отжига 450 °C (2) и 950 °C (3) длительностью 15 минут.

Полученные экспериментальные результаты коррелируют с результатами исследований [8] влияния ориентации подложки на кинетику кристаллизации слоев, аморфизованных полиэнергетической имплантацией ионов Si^+ , в которых было установлено, что скорость кристаллизации в образцах с ориентацией (100) при температуре отжига 550°C приблизительно в 25 раз выше скорости роста (111) ориентированных слоев. Следует учитывать, что кристаллографической ориентации (100) соответствует менее плотная атомная упаковка, чем соответствующее значение для ориентации (111). Данное обстоятельство, по нашему мнению, является весьма важным для скорости миграции атомов иттербия, имеющих существенно больший размер, чем атомы кремния.

Дополнительная имплантация в пластины КДБ-0.3 (111) легирующих примесей P и Sb замедляла диффузию иттербия к поверхности. В процессе отжига при 450°C образцов Si:Yb,P согласно данным, полученным методом масс-спектрометрии вторичных ионов, наблюдается лишь очень слабое смещение профиля распределения Yb к поверхности. Повышение температуры отжига усиливает миграцию лантаноида, однако, на глубине соответствующей проецированному пробегу остается четко выраженный пик, интенсивность которого с увеличением длительности термообработки снижается. При этом профиль распределения иттербия со стороны объема пластины практически не претерпевает изменений, основная его часть движется к поверхности. Очевидно, имеет место взаимодействие атомов Yb и P с образованием комплексов YbP. Данный комплекс, вероятно, не создает в решетке кремния значительных полей упругих напряжений и поэтому их движение в кристалле маловероятно.

В образцах, дополнительно имплантированных сурьмой, смещение профиля распределения Yb к поверхности заметно уже при 450°C (рис.3). Интенсивность смещения возрастает при уменьшении дозы имплантации сурьмы.

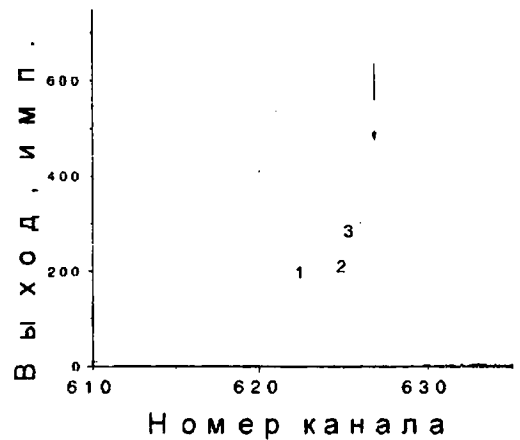


Рис.3. Спектры резерфордовского обратного рассеяния Si, имплантированного ионами Yb⁺ и Sb⁺ с энергиями 35 кэВ и дозами 200 мкКл/см², непосредственно после имплантации (1) и отжига при температурах 450 (2) и 950°C (3). Стрелкой указана поверхность кремния.

После отжига при 450°C имплантированных совместно иттербием (35 кэВ, 200 мкКл/см²) и бором (60 кэВ, 50 мкКл/см²) пластины КЭФ-4.5(100) большая часть атомов Yb находится у поверхности (рис.4) и дальнейшее повышение температуры не оказывает существенного влияния на вид профилей распределения Yb. Увеличение дозы имплантации В приводило к едва заметному подавлению смещения к поверхности профиля распределения Yb. В то же время существенного изменения профиля распределения В не наблюдалось. Имело место лишь незначительное его смещение вглубь образца (рис.5). Это свидетельствует о том, что существенного взаимодействия

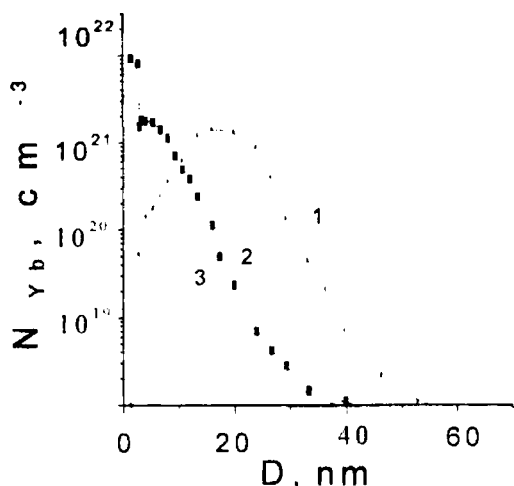


Рис.4. Профили распределения Yb в образцах Si:Yb,B, измеренные методом масс-спектрометрии вторичных ионов после имплантации (1) и отжига длительностью 15 мин. при температурах 450 °С (2) и 950 °С (3).

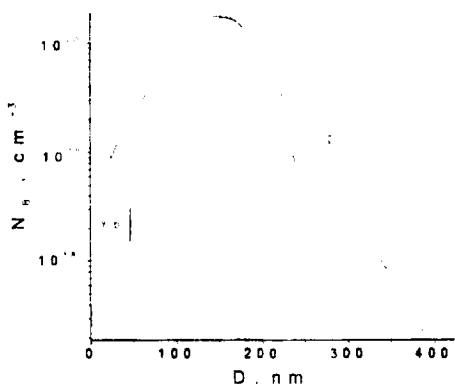


Рис.5. Профили распределения B в образцах Si:Yb,B, измеренные методом масс-спектрометрии вторичных ионов после имплантации (1) и отжига при 450 °С (2).

в процессе отжига между атомами B и Yb не наблюдается.

На основании полученных экспериментальных данных возможно предположить, что при темпе-

ратурах порядка 450 °С миграция атомов Yb к поверхности вызвана радиационно-стимулированной диффузией по, предположительно, вакансионному механизму. Направленность диффузии обусловлена как полями упругих напряжений, образующимися при имплантации, РЗЭ так и влиянием поверхности пластины.

Заключение

Таким образом, показано, что в процессе отжига при 450 °С наблюдается смещение профиля распределения внедренного Yb к поверхности, которое существенно зависит от кристаллографической ориентации пластины кремния. В имплантированных Yb пластинах КЭФ-4.5(100) рассматриваемый процесс протекал интенсивнее, чем в пластинах КДБ-0.3 с ориентацией (111). Дополнительная имплантация донорных легирующих примесей (P, Sb) в пластины КДБ-0.3 (111) замедляла диффузию иттербия к поверхности. После отжига при 450 °С имплантированных совместно иттербием и бором пластин КЭФ-4.5(100) большая часть атомов Yb находится у поверхности и дальнейшее повышение температуры не оказывает существенного влияния на вид профилей распределения иттербия. При 450 °С миграция атомов Yb к поверхности вызвана радиационно-стимулированной диффузией по, предположительно, вакансионному механизму.

Список литературы

1. Александров О.В., Захарьин А.О., Соболев Н.А. // ФТП. – 2005. – Т.39, № 7. – С.776.
2. Huang M.B., Ren X.T. // Phys. Rev. B. – 2003. – V.68, № 3. – P.033203.
3. Kimura T., Toda H., Ishida T., Isshiki H., Saito R. // Nucl. Instr. and Meth.B. – 2001. – V.175-177. – P.286.
4. Franzo G., Vinciguerra V., Priolo F. // Appl. Phys. A. – 1999. – V.69, № 1. – P.3.
5. Бринкевич Д.И., Вабищевич С.А., Просолович В.С., Янковский Ю.Н. Редкоземельные элементы в монокристаллическом кремнии. – Новополоцк: ПГУ, 2003. – 204 с.
6. Li Y., Tan C., Xue C., Zhang J., Xu H., Liu P., Lei W. // Nucl. Instr. and Meth.B. – 2001. – V.174. – P.137.
7. Александров О.В., Николаев Ю.А., Соболев Н.А. // ФТП. – 1999. – Т.33, № 1. – С.114.
8. Csepregi L., Kennedy E.F., Mayer J.W., Sigmon T.W. // J. Appl. Phys. – 1978. – Vol.49, № 7. – P.3906.

LOW-TEMPERATURE ANNEALING OF SILICON MONOCRYSTALS IMPLANTED BY ITTERBIUM

D.I.Brinkevich, V.S.Prosolovich, Yu.N.Yankovski
Byelorussian State University, Nezavisimosty ave., 4, 220050 Minsk, Belarus
Tel: (+375 17) 2095051, e-mail: prosolovich@bsu.by

Yb⁺ implanted silicon annealing (450 °С) were investigated by the methods of secondary ion mass-spectrometry (O₂ ions with the energy of 5.5 keV) and Rutherford Back Scattering (He ions, 3.0 MeV). The maximum of the Yb atoms distribution shifts towards the surface in the process of the Si:B,Yb thermal treatment. Yb migration towards the surface was more rapid in case of the (100) oriented samples than in the (111) oriented monocrystals. Ytterbium diffusion to the surface slowing was observed in Si:Sb,Yb and Si:Yb,P samples.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ И ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПРОВОДИМОСТИ СЛОЕВ GaAs, КОМПЕНСИРОВАННЫХ ОБЛУЧЕНИЕМ ИОНАМИ H⁺

П. Венгерек¹⁾, П. Жуковски¹⁾, М. Ковальски¹⁾, Т. Колтунович¹⁾, Я. Партыка¹⁾,
Ф. Ф. Комаров²⁾, А. В. Юрченко²⁾

¹⁾ Люблинский технический университет, Люблин, (Польша)

²⁾ Белорусский государственный университет, Минск, (Беларусь)

В работе на примере исследований слоев GaAs, облученных ионами H⁺ продемонстрированы преимущества использования измерений на переменном токе кинетических явлений, связанных с высокотемпературным прыжковым обменом зарядами.

Введение

При исследованиях величин кинетических коэффициентов полупроводниковых материалов часто ограничиваются их измерениями на постоянном токе. При этом исключается возможное влияние явлений, связанных с поляризацией и диэлектрическими потерями на переменном токе. Такой подход вполне оправдан в том случае, если наблюдаемые кинетические явления обусловлены движением носителей, находящихся в разрешенных зонах. При этом, например, удельная проводимость не зависит от частоты до $f \sim 10^7$ Гц [1]. Поэтому измерения на постоянном и переменном токе ($f < 10^7$ Гц) дадут одинаковый результат, например – температурную зависимость проводимости. Анализ такой зависимости позволяет определить глубину залегания энергетических уровней дефектов или примесей в запрещенной зоне полупроводника и другие их свойства.

Иначе выглядят результаты, полученные в случае прыжкового механизма переноса зарядов. В этом случае появляется зависимость удельной проводимости от частоты [1]:

$$\sigma \sim f^\alpha \quad (1)$$

где величина α существенным образом зависит от механизма прыжкового переноса зарядов. Если электрон переходит от одного атома примеси (дефекта) к другому путем туннелирования, то $\alpha \leq 0,8$. В случае прыжков над барьерами, окружающими дефекты, что характерно для амфотерных дефектов, основное зарядовое состояние которых нейтральное [2], $0,8 \leq \alpha \leq 2$ [1].

Таким образом, вместо функции одной переменной, например, температурной зависимости, в случае прыжкового обмена зарядами мы имеем дело с функцией двух переменных – зависимостью проводимости как от температуры, так и от частоты [3]. Такая ситуация, на первый взгляд, значительно затрудняет анализ полученных результатов. С другой стороны измерения на переменном токе позволяют значительно проще, чем в случае постоянного тока, на основании величины α в формуле (1) определить механизм проводимости – зонная или прыжковая, а в последнем случае также и способ прыжков – туннелирование или прыжки над барьерами. Имеется также и ряд других преимуществ измерений на переменном токе, которые мы обсудим при анализе экспериментальных результатов.

Результаты экспериментов

В наших экспериментах использованы двусторонне полированные пластины GaAs с удельным сопротивлением $\rho = 0,1$ Ом·см. На обе поверхности были нанесены омические контакты Au(Ge) с подслоем Ni общей толщиной ок. 0,15 мкм. Затем через контакт на одной из сторон проведено полиэнергетическое облучение ионами H⁺. На основании компьютерного моделирования были выбраны пять энергий и доз, таких, чтобы получилось достаточно равномерное распределение компенсирующих радиационных дефектов по глубине [4]. Отжиг образцов производился в трубчатой печи на воздухе. Точность поддержания температуры составляла ± 2 К, время выдержки образцов при каждой температуре составляло 15 мин. Измерения сопротивления образцов выполнены цифровым мостом переменного тока 3532 LCR HiTESTER фирмы HIOKI (Япония) в интервале частот 50 Гц \pm 5 МГц. Эквивалентная схема измерений – параллельная.

Температурные зависимости сопротивления измерялись в интервале температур от 77 К до 433 К для отожженных образцов и от 77 К до 293 К для исходных, облученных но не отожженных образцов.

Величины сопротивления были пересчитаны на удельное сопротивление (проводимость) с

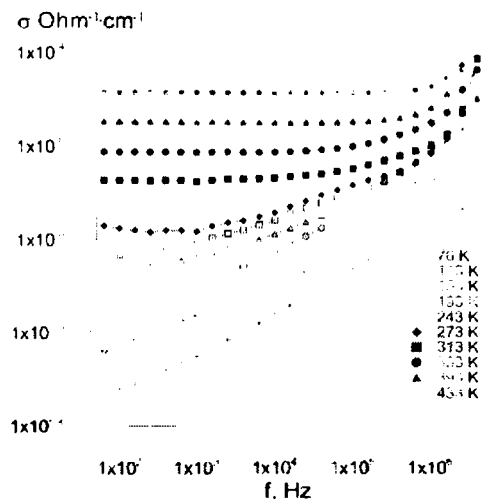


Рис.1. Частотная зависимость удельной проводимости образца, отожженного при $T_a = 200^\circ\text{C}$ для разных температур измерений.

учетом площади контактов и толщины компенсированного облучением слоя, которая составляла ок. 3,5 мкм [4].

Пример рассчитанных на основании экспериментальных данных зависимостей $\sigma(f)$ при разных температурах измерений, полученных для образца, отожженного при 200°C, показан на рис.1. Подобные зависимости получены для температур отжига 180°C, 250°C, 260°C, 300°C, 320°C, 370°C, 390°C а также для облученного но не отожженного образца.

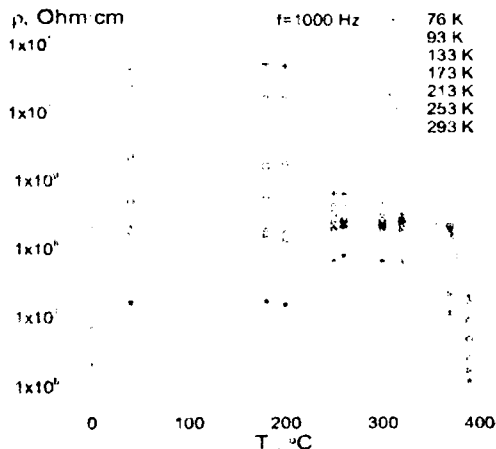


Рис.2. Зависимость удельного сопротивления, измеренного на частоте 1 кГц от температуры отжига для разных температур измерений.

На рис.2 приведены зависимости удельного сопротивления образцов от температуры отжига, определенные на частоте 1000 Гц для температур измерений от LNT до RT. За температуру отжига исходного образца принято его температуру во время облучения, которая составляла ок. 40°C.

Как видно из рис.2, в области температур отжига 40°C + 200°C ρ уменьшается при увеличении температуры измерений T_p и не зависит от температуры отжига при $T_p = \text{const}$.

Отжиг при $T_a = 250^\circ\text{C}$ приводит к уменьшению ρ для температур измерений $-197^\circ\text{C} \leq T_p \leq -70^\circ\text{C}$ и увеличению ρ для $T_p > -70^\circ\text{C}$. Это означает, что отжиг при $T_a = 250^\circ\text{C}$ привел к существенному изменению дефектной структуры слоя, компенсированного облучением. С целью выяснения такого поведения величины удельного сопротивления при отжиге сравним частотные зависимости σ для образцов, отожженных при $T_a = 200^\circ\text{C}$, т.е. перед уменьшением удельного сопротивления (рис.1) и при $T_a = 250^\circ\text{C}$, т.е. после его уменьшения (рис.3).

Численными методами из зависимостей, приведенных на рис.1 и 3, а также для подобных зависимостей, полученных для остальных температур отжига, определены величины коэффициента α , входящего в формулу (1). Поскольку, как это видно из рис.1 и 3, величина σ является функцией трех переменных – температуры измерений T_p , частоты f и температуры отжига T_a , не представляется возможным привести все полученные зависимости $\alpha(T_p, T_a, f)$. Поэтому мы ограничились некоторыми наиболее характерными из них.

На рис.4 приведены частотные зависимости $\alpha(f)$ полученные при температуре измерений LNT для разных температур отжига.

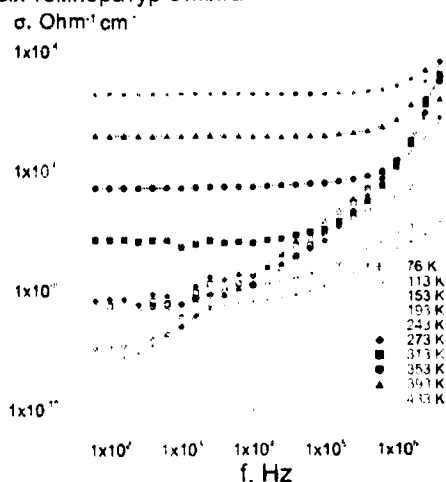


Рис.3. Частотная зависимость удельной проводимости образца, отожженного при $T_a = 250^\circ\text{C}$ для разных температур измерений.

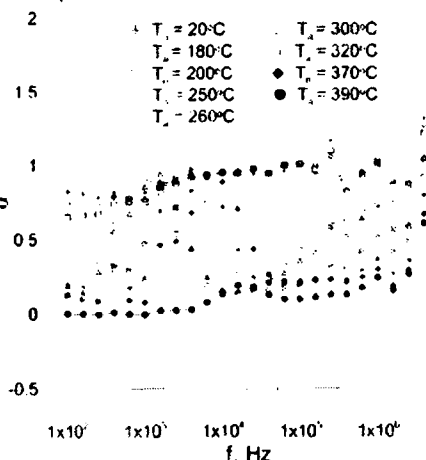


Рис.4. Частотная зависимость величины α , измеренной при $T_p = 77\text{ K}$ для разных температур отжига.

Из рис.4 видно, что до температур отжига $T_a = 200^\circ\text{C}$ частотная зависимость σ наблюдается во всем исследованном диапазоне частот. Отжиг при $T_a \geq 250^\circ\text{C}$ приводит к тому, что область частотной зависимости σ заметно уменьшается, а частота, при которой α достигает максимального значения, увеличивается при увеличении температуры отжига.

Анализ зависимостей, приведенных на рис.4, целесообразно проводить одновременно с температурными зависимостями проводимости (рис.5) и коэффициента α . В облученном, но не отожженном образце, а также в образцах отожженных при $T_a < 200^\circ\text{C}$ при LNT наблюдается прыжковая проводимость, а σ зависит от частоты во всем исследованном диапазоне частот – рис.4.

Как видно из рис.5а отжиг при $T_a = 250^\circ\text{C}$ приводит при измерениях при LNT к увеличению проводимости примерно на два порядка.

При этом отжигается участок роста проводимости с энергией активации $\Delta E_1 = 0,075\text{ эВ}$. Далее зависимость $\sigma(T_p)$ остается практически неизменной до температуры отжига $T_a = 370^\circ\text{C}$, при кото-

рой появляется новый участок роста $\sigma(T_p)$ с $\Delta E_2 = 0,11$ эВ. Отжиг при $T_a = 390^\circ\text{C}$ приводит к дальнейшему увеличению σ . Увеличение частоты измерений до ок. 20 кГц для $1000/T < 3,75$ практически не изменяет вида зависимостей $\sigma(T_p)$ для исходного и отожженных при температурах 180°C и 200°C образцов.

Для $1000/T > 3,75$ проводимость на частоте ок. 20 кГц почти на порядок выше, чем на частоте ок. 2 кГц. Это означает, что для области температур $1000/T > 3,75$ наблюдается прыжковая проводимость неотожженного и отожженных до $T_a = 180^\circ\text{C}$ и 200°C образцов.

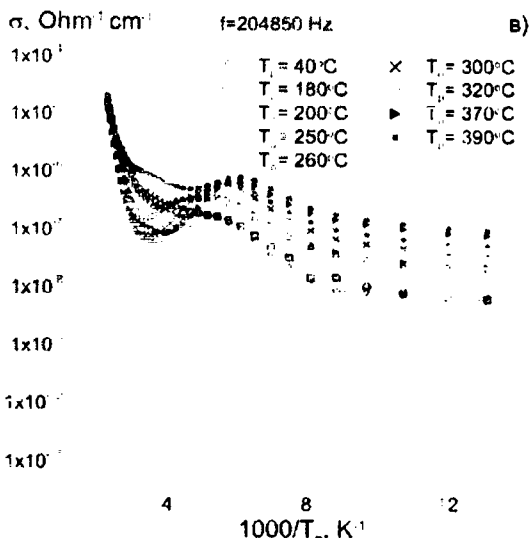
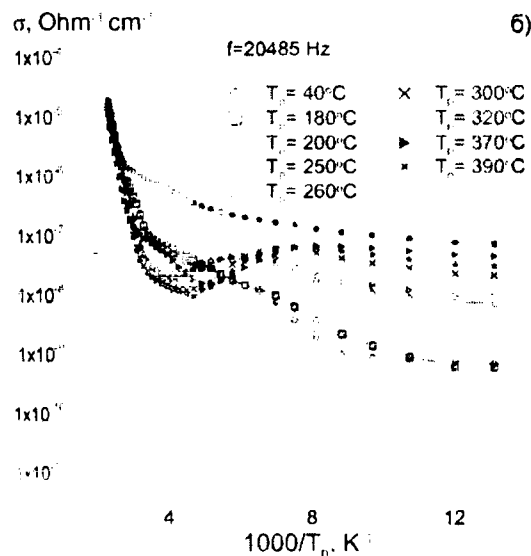
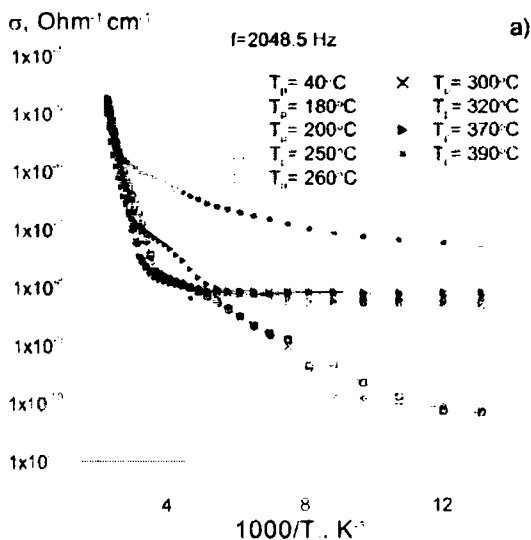


Рис.5. Температурные зависимости удельной проводимости для разных температур отжига, измеренные на частоте: а – 2,05 кГц; б – 20,5 кГц; в – 205 кГц.

Для высших температур отжига (250°C , 260°C , 300°C , 320°C , 370°C) в области значений $1000/T$ от 7,5 до 3,5 наблюдается ярко выраженный минимум удельной проводимости.

При частоте измерений ок. 200 кГц на зависимости $\sigma(T_p)$ даже для образца отожженного при $T_a = 390^\circ\text{C}$ (рис.5в) обнаружены участок активационного роста и минимум, характерные для образцов, отожженных при низших температурах (см. рис.5б).

Таким образом, использование измерений на переменном токе позволяет, при увеличении частоты измерений, обнаружить явления которые не проявляются на постоянном токе или в области низких частот.

Список литературы

1. Mott N.F., Davies E.A. Electronic process in non-crystalline materials. Clarendon Press, Oxford, 1979.
2. Zukowski P. Полупроводники ze skokowym mechanizmem przenoszenia ładunkow. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, 1999, 152 s.
3. Partyka J., Węgierek P., Zukowski P., Sidorenko Yu., Szostak Yu. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 2002. – Vol.197. – P.60.
4. Kowalski M., Partyka J., Węgierek P., Zukowski P., Komarov F.F., Jurchenko A.V., Freik D. // VACUUM. – 2005. – № 78. – P.311.

TEMPERATURE AND FREQUENCY DEPENDENCE OF CONDUCTIVITY OF GaAs LAYERS COMPENSATED BY BOMBARDMENT WITH H^+ IONS

P.Węgierek¹⁾, P.Zukowski¹⁾, M.Kowalski¹⁾, T.Kołtunowicz¹⁾, J.Partyka¹⁾,
F.F.Komarov²⁾, A.V.Jurchenko²⁾

¹⁾Lublin University of Technology, Lublin, Poland
²⁾Belarussian State University, Minsk, Belarus

The paper discusses testing of GaAs layers bombarded with H^+ ions to show advantages of the application of alternating-current measurements to kinetic phenomena related with high-temperature jumping recharging in semiconductors.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПРЫЖКОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ В ОБЛУЧЕННОМ АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ

П. Венгерек¹⁾, П. Жуковский¹⁾, Т. Колтунович¹⁾, Я. Партыка¹⁾, Ф. Ф. Комаров¹⁾, А. В. Юрченко²⁾

¹⁾ Люблинский технический университет, Люблин, (Польша)

²⁾ Белорусский государственный университет, Минск, (Беларусь)

В работе представлена модель, объясняющая температурную и частотную зависимости высокотемпературной прыжковой проводимости слоев GaAs, компенсированных облучением ионами H⁺.

Введение

Прыжковый обмен зарядами между локализованными состояниями может проявляться в виде прыжковой проводимости на переменном токе только в определенных условиях. Будем считать, что электрон перескакивает с одного локализованного состояния в другое под действием иных, чем электрическое поле, факторов. Электрическое поле лишь частично упорядочивает прыжки, т.е. вызывает протекание электрического тока. В случае постоянного тока проводимость определяется разностью вероятностей прыжков электронов в направлениях против поля и по полю.

В случае полупроводников, компенсированных глубокими амфотерными дефектами (примесями) прыжковый обмен происходит между нейтральными дефектами над барьерами окружающими их [1]. Поэтому в результате прыжка возникает пара разноименно заряженных дефектов [2].

То, приведет ли такой прыжок к увеличению проводимости на переменном токе, или нет, зависит от соотношения длительности полупериода

измерительного напряжения $\Delta T_u = \frac{1}{2f}$ и времени

существования пары заряженных дефектов τ , возникшей в результате прыжка.

Внешнее электрическое поле приводит к возникновению небольшой разницы вероятностей прыжков по полю и против поля. Когда же в результате прыжка возникла пара разноименных зарядов, то их исчезновение, в подавляющем большинстве случаев, будет происходить путем перескока электрона в обратном направлении. Обратный прыжок будет совершаться, прежде всего, под действием силы кулоновского притяжения между двумя разноименными зарядами. На этот процесс может оказывать заметное влияние температура, поскольку в этом случае энергия электростатического взаимодействия и тепловая энергия могут быть одного порядка. При этом рост температуры должен ускорять прыжки в исходное состояние, т.е. уменьшать время τ .

Если $\tau \ll \Delta T_u$, то исчезновение пары разноименных зарядов произойдет в том же полупериоде измерительного напряжения, в котором она возникла вследствие прыжка. Это означает, что такой прыжок туда и обратно не приведет к прыжковой проводимости. В противоположном случае, т.е. для $\tau \gg \Delta T_u$, исчезновение пары зараженных разноименно дефектов будет происходить случайным образом по отношению к измерительному напряжению. В этом случае исчезновение большого числа пар разноименно зара-

женных дефектов, образовавшихся в разных полупериодах, т.е. при разных направлениях поля, приведет к взаимной компенсации связанных с этим процессом микротоков. Таким образом, вклад в прыжковую проводимость на переменном токе будут давать только те прыжки, которые, во-первых, согласуются по направлению с вектором электрического поля в моменте прыжка (для электронов – против поля), а во-вторых, возникшая в результате прыжка пара разноименных дефектов должна существовать значительно дольше, чем длится полупериод измерительного напряжения. Это означает, что в случае прыжкового обмена зарядами между амфотерными дефектами (примесями) основное зарядовое состояние которых нейтральное, в области частот

$$f < \frac{1}{2\tau}$$
 произойдет замедление ее роста.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Для проверки предложенной модели были исследованы температурные и частотные зависимости удельной проводимости GaAs, подвергнутого полиэнергетической имплантации ионов H⁺ и отожженного при температурах от 180°C до 390°C. Параметры омических контактов, дозы и энергии имплантации были приведены в [3].

Анализ экспериментальных зависимостей $\sigma(T, f)$ полученных для разных температур отжига, может свидетельствовать о том, что при температурах отжига свыше 200°C в образцах GaAs, облученного ионами H⁺ мы наблюдаем прыжковой обмен зарядами между амфотерными дефектами. В случае прыжкового обмена зарядами удельная проводимость является функцией частоты измерений [4]:

$$\sigma \sim f'' \quad (1)$$

Как видно из рис. 1, на зависимости $\sigma(f)$, измеренной при 153 K, в области частот около 150 кГц наблюдается довольно сильный рост σ , чему в формуле (1) соответствует величина $\alpha \approx 0.75$ (рис. 2). В областях частот, предшествующих этому участку и следующих за ним зависимости $\sigma(f)$ значительно слабее, чему соответствуют величины α в формуле (1) меньшие, чем 0.15. Обращает на себя внимание тот факт, что участок быстрого роста $\sigma(f)$ на рис. 1 или частота, при которой α достигает максимального значения на рис. 2 при увеличении температуры измерений смещается в область более высоких частот. Это означает, что обратный переход электрона между парой дефектов происходит, как этого и следова-

но ожидать, быстрее при увеличении температуры.

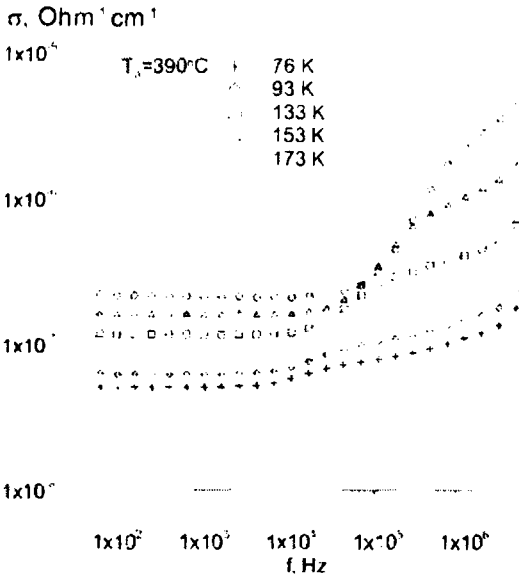


Рис.1. Частотная зависимость удельной проводимости образца, отожженного при $T_d = 390^\circ\text{C}$ для температур измерений: 1 – 76 K; 2 – 93 K; 3 – 133 K; 4 – 153 K; 5 – 173 K.

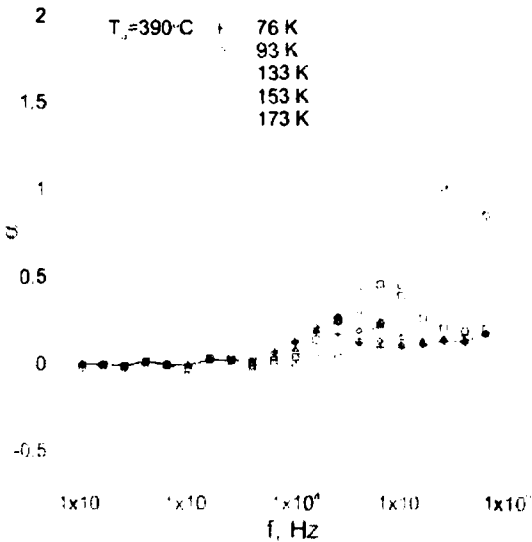


Рис.2 Частотная зависимость величины α для температур измерений: 1 – 76 K; 2 – 93 K; 3 – 133 K; 4 – 153 K; 5 – 173 K.

Сложность явлений, связанных с прыжковой проводимостью на переменном токе, наглядно иллюстрируют рис.3а и 3б. На частоте измерений ок. 2 кГц (кривые 1) проводимость во всем измеренном интервале температур не зависит от частоты. Показатель степени α в формуле (1) в пределах погрешности эксперимента равен нулю. Увеличение частоты измерений до ок. 20 кГц приводит к небольшому увеличению проводимости в области $1000/T_p > 6$. При этом α увеличивается до ок. 0.3. На частоте измерений ок. 200 кГц при $1000/T_p > 4.25$ проводимость увеличивается и появляется ее максимум при $1000/T_p = 6.0$. Этот рисунок убедительно демонстрирует факт наличия прыжкового обмена зарядами при $1000/T_p > 4.25$. При этом прыгающие электроны

не дают вклада в прыжковую проводимость на переменном токе при $f = 2$ кГц. Это означает, что время существования пары разноименно заряженных дефектов $\tau < \frac{1}{2f} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ с.

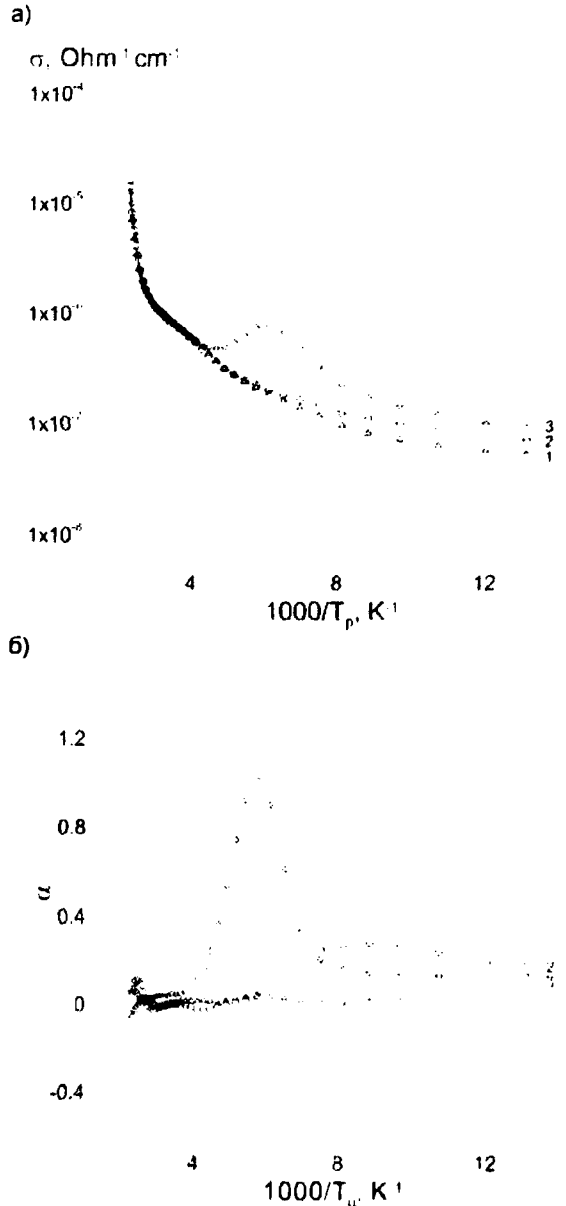


Рис.3. Температурные зависимости удельной проводимости – а), и величины α – б) для частот измерений 1 – 2.048 кГц, 2 – 20.48 кГц; 3 – 204.8 кГц.

На частоте измерений ок. 200 кГц четко видна прыжковая проводимость ($\alpha = 1.0$). При этом $\tau > \frac{1}{2f} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ с. Таким образом, измерения температурных зависимостей проводимости на переменном токе позволяют оценить время существования пары разноименно заряженных дефектов, возникшей в результате прыжкового обмена зарядами:

$$2.5 \cdot 10^{-4} \text{ с} > \tau > 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ с}$$

Величину τ можно также определить на основании частоты, при которой параметр α принимает максимальное значение (рис.2).

На рис.3 видно, что величина α для $f \sim 200$ кГц имеет максимум при $1000/T_p \approx 6.0$. При $1000/T_p < 4.0$ и $1000/T_p > 8.0$ величина α уменьшается практически до нуля. Как отмечалось ранее, τ должно увеличиваться с ростом температуры. С ростом температуры увеличивается и вероятность прыжков. Поэтому при $f \sim 200$ кГц до $1000/T_p \geq 6.0$ увеличение температуры приводит к росту числа прыжков, а величина $\tau > \frac{1}{2f}$ При

этом проводимость увеличивается при росте температуры. Начиная от $1000/T_p < 6.0$ величина $\tau < \frac{1}{2f}$, поэтому, несмотря на рост частоты прыж-

ков проводимость начинает уменьшаться и при $1000/T_p \leq 4.5$ прыжковая проводимость не наблюдается. Это не означает, что прыжковый обмен зарядами не происходит. Сравнение зависимо-

стей $\sigma(T_p)$ (рис.3) полученных на частотах 20 кГц и 200 кГц показывает, что при $f \sim 200$ кГц прыжковая проводимость не обнаруживается при $1000/T_p < 6.0$, а прыжковый обмен зарядами наблюдается при $1000/T_p \geq 4.5$ о чем свидетельствует зависимость при $f \sim 200$ кГц. Это означает, что в интервале $4.5 < 1000/T_p < 6.0$ наверняка происходит прыжковый обмен зарядами, а прыжковая проводимость при этом не наблюдается для $f < 20$ кГц.

Список литературы

1. Zukowski P. Polprzewodniki ze skokowym mechanizmem przenoszenia ładunków. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, 1999, 152 s.
2. Partyka J., Zhukovskii P., Vengerek P., Rodzik A., Sidorenko Y., Shostak Y. // Fizyka i technika półprzewodników. – 2002. - V. 36. P.1412.
3. Kowalski M., Partyka J., Węgierek P., Zukowski P., Komarov F.F., Jurchenko A.V., Freik D. // VACUUM. – 2005. - № 78. – P.311.
4. Mott N.F., Davies E.A. Electronic process in non-crystalline materials. Clarendon Press, Oxford, 1979.

HIGH-TEMPERATURE JUMPING CONDUCTIVITY IN IRRADIATED GaAs LAYERS AT ALTERNATING CURRENT

P.Węgierek¹⁾, T.Kołtunowicz¹⁾, J.Partyka¹⁾, F.F.Komarov²⁾, A.V.Jurchenko²⁾

¹⁾Lublin University of Technology, Lublin, Poland

²⁾Belarussian State University, Minsk, Belarus

The paper presents a model that describes temperature and frequency dependence of high-temperature jumping conductivity of GaAs layers compensated by irradiation with GaAs ions.

ВЫДЕЛЕНИЕ GeAs В ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ МЫШЬЯКА СЛОЯХ $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

П.И.Гайдук

¹⁾Кафедра физической электроники Белгосуниверситета, г. Минск, Курчатова, 5, Беларусь, тел. 278-97-00; e-mail: gaiduk@bsu.by

С помощью методов просвечивающей электронной микроскопии и Холловских измерений профилей распределения электрически активной примеси исследованы процессы легирования сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ при имплантации ионов As и быстром термическом отжиге. Установлено, что при распаде пересыщенных твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x + \text{As}$ формируются выделения фазы GeAs, при этом процесс имеет пороговый характер. Формирование выделений GeAs сопровождается резким уменьшением плотности междоузельных дислокационных петель. При интерпретации результатов предполагалось, что формирование выделений GeAs приводит к инжекции вакансий.

Введение

Гетероструктуры $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ являются базовыми для кремниевой наноэлектроники [1-3]. Для приборных применений сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ необходимо решить задачу получения сильнолегированных слоев. Наиболее распространенным способом формирования мелкозалегающих слоев с высоким уровнем легирования является ионная имплантация в сочетании с быстрым термическим отжигом (БТО)[4]. Особый интерес представляет имплантация мышьяка, как одной из основных донорных примесей кремниевой электроники. Тройная система Si-Ge-As до недавнего времени являлась практически неисследованной по отношению к основным физическим свойствам, фазовой диаграмме, возникновению и эволюции радиационных дефектов. Вместе с тем, при высоких уровнях легирования следует ожидать эффектов, связанных с распадом пересыщенных растворов, ускоренной диффузией, а также формированием примесно-дефектных комплексов. Так, распад пересыщенных твердых растворов Si-Ge-As [5,6] может сопровождаться формированием сферических выделений GeAs нанометровых размеров, встроенных в SiGe матрицу. GeAs является полупроводником p-типа проводимости с шириной запрещенной зоны $\sim 0,65\text{эВ}$ [7] и, поэтому, может рассматриваться как интересный кандидат для формирования квантовых точек (КТ) в структурах Si/SiGe/Si.

Методика эксперимента

Эпитаксиальные слои сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ толщиной 1 мкм и составом $x = 0 \div 0,5$ выращивали методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на подложках (001)-Si с композиционно-варьируемыми буферами, как это описано в [8]. Формирование пересыщенных твердых растворов SiGeAs осуществляли путем высокодозной имплантации ионов As^+ в приповерхностные слои $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ при комнатной температуре. Энергию ионов As^+ ($150 \div 180$ кэВ) и дозу имплантации ($10^{15} \cdot 2,4 \cdot 10^{-17}$ см²) выбирали таким образом, чтобы средний проецированный пробег составлял ~ 100 нм, а пиковая концентрация As в максимуме распределения была в пределах $8 \times 10^{19} - 4 \times 10^{21}$ см⁻³ (в частности, соответствовала точкам 1-6 на рис. 1). Все образцы затем отжигались в установке для БТО в атмосфере Ar в течение 15 с при температуре, соответствующей $T = (0,5-0,8)T_{\text{пл}}$, где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления соответствующего

сплава. Структуру слоев исследовали методами ПЭМ, ПЭД и рентгеновского микроанализа на высококонтрастном микроскопе Phillips CM20. Исползовались образцы, приготовленные в виде планарных или поперечных сечений. Профили распределения носителей заряда по глубине получали путем дифференциальных измерений эффекта Холла и слоевого сопротивления на структурах Ван-дер-Пау, в сочетании с анодным окислением и травлением. На каждом образце проводилась калибровка шкалы глубин путем измерений на профилометре Dektak 3030.

Результаты и их обсуждение

А. Три состояния As в слоях SiGeAs

Ранее было показано [9,10], что в сильнолегированных мышьяком кристаллах Si или Ge, атомы As могут одновременно существовать в трех различных состояниях:

часть атомов As в концентрации n_e , не превышающей $\sim 4,5 \cdot 10^{19}$ см³ (Ge) [10] или $\sim 3,7 \cdot 10^{20}$ см³ (Si) [9], является электрически активной;

атомы As в концентрации выше $C_{\text{sat}} \sim 3,2 \cdot 10^{21}$ см³ (Si) или $\sim 8 \cdot 10^{19}$ см³ (Ge) участвуют в образовании выделений фазы SiAs (Si) или GeAs (Ge), где величина C_{sat} , которая соответствует пределу равновесной растворимости As в Si;

атомы As в концентрации $N_{\text{As}} = C_{\text{sat}} - n_e$, являются электрически нейтральными, однако не образует выделений второй фазы.

В результате исследований сплавов SiGe, имплантированных ионами As и отожженных при БТО, установлены пределы электрической и химической растворимости As в сплавах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в различных условиях эксперимента. На рис. 1 обобщены результаты таких исследований в зависимости от состава сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ [5,6,11]. Значения максимальной концентрации носителей заряда n_e (представлены как "+" на рис. 1) получены по результатам Холловских измерений профилей распределения активированной примеси [5,6]. Данные по C_{sat} (обозначены как "•") определяли из соотношения $C_{\text{sat}} = N_{\text{As}} - N_{\text{GeAs}}$, где N_{As} — максимальная концентрация мышьяка, имплантированного в слой $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, N_{GeAs} — количество атомов мышьяка, входящих в состав выделений моноклинного GeAs после БТО сильнолегированных сплавов в условиях распада пересыщенного раствора Si-Ge-As [6].

Величина N_{GeAs} определялась из данных ПЭМ-исследований [5,6] с учетом того, что в эле-

ментарной ячейке моноклинного GeAs содержит 12 атомов мышьяка при объеме элементарной ячейки $\sim 0,55 \text{ nm}^3$. Рис. 1 демонстрирует, что значения n_e и C_{sat} в зависимости от состава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ сплава имеют хорошую линейную корреляцию как с данными для Si [9], так и для Ge [10]. Точки на рис. 1, представленные как "⊕", показывают пиковые концентрации атомов мышьяка в слоях $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ сплава, при которых не обнаружено формирования выделений второй фазы, хотя концентрация имплантированного As существенно превышает величину максимальной концентрации носителей заряда n_e .

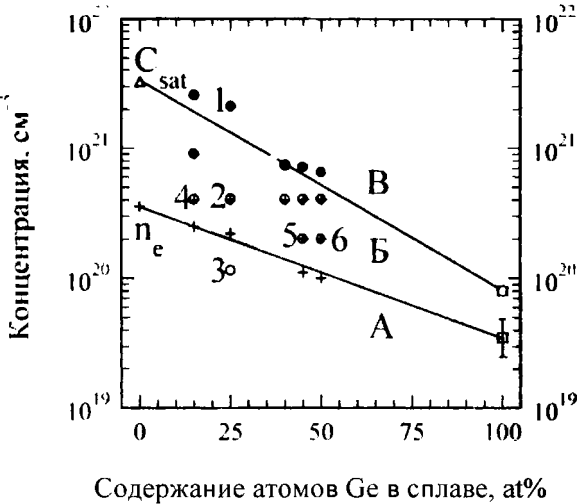


Рис. 1 Состояние атомов As в слоях сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в зависимости от концентрации имплантированной примеси и состава сплава. Точки "+" определяют значения максимальной концентрации носителей (n_e). C_{sat} – концентрация атомов мышьяка, выше которой происходит выделение GeAs (точки "•"). В точках "⊕" не обнаружено формирования выделений GeAs или SiAs.

Таким образом, представленные на рис. 1 результаты демонстрируют существование трех различных состояний атомов мышьяка в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ сплавах в зависимости от состава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ и концентрации имплантированного мышьяка. Область A характеризует $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ сплавы с полной активацией имплантированного мышьяка. В области B атомы мышьяка находятся в электрически активном и неактивном состоянии, но не образуют выделений. Наконец, в области B, наряду с активированной и неактивной фракцией, часть атомов мышьяка входит в состав выделений GeAs.

Б. Пороговый характер формирования выделений GeAs и отжига дислокационных петель

Установлено, что формирование выделений GeAs в имплантированных мышьяком сплавах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0,2 < x < 0,5$) сопровождается полным отжигом дислокационных петель (ДП), причем этот процесс носит ярко выраженный пороговый характер. Так, при отжиге слоев $\text{Si}_{0,6}\text{Ge}_{0,4}$, имплантированных 160 кэВ ионами As^+ в концентрации выше предела равновесной растворимости ($\sim 9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, см. рис. 1), выпадение второй фазы (GeAs) происходит при температуре выше 950°C , что немедленно сопровождается отжигом междоузельных ДП (рис. 2).

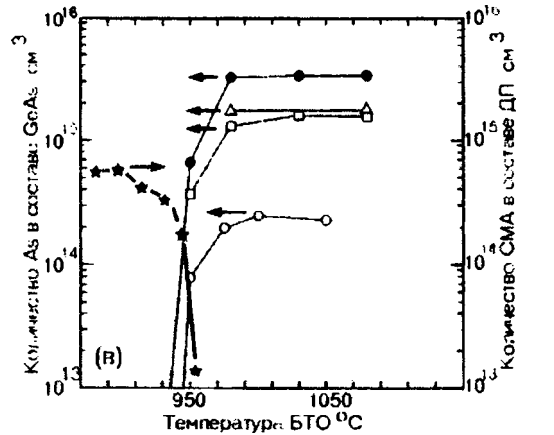
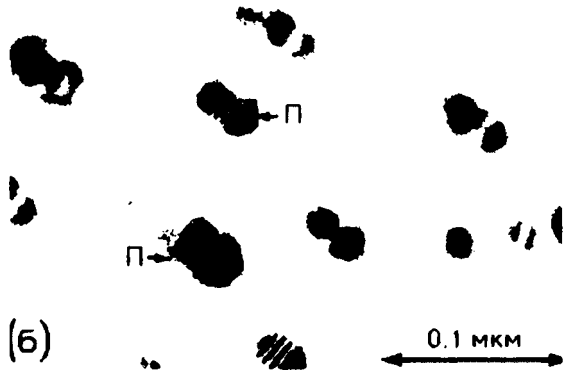
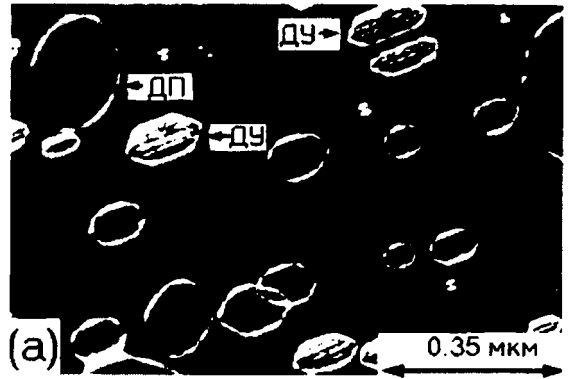


Рис. 2 (а,б) – ПЭМ-микрофотографии структуры слоев $\text{Si}_{0,6}\text{Ge}_{0,4}$, после имплантации ионов As^+ ($8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, 160 кэВ) и ВТО при 940°C (а) или 960°C (б). Темнопольное изображение (а) получено в режиме слабого пучка. ДУ – дефекты упаковки, ДП – дислокационные петли, П – выделения GeAs. (в) – Количество атомов As, вошедших в состав выделений GeAs, а также количество СМА в составе ДП в слоях SiGe различного состава (○ – $\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$, □, △ – $\text{Si}_{0,6}\text{Ge}_{0,4}$, △ – $\text{Si}_{0,55}\text{Ge}_{0,45}$, ● – $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$) в зависимости от температуры ВТО.

В сравнительном эксперименте использовались следующие режимы отжига. Слои, содержащие дислокационные петли при отсутствии выделений были зарегистрированы после ВТО при 940°C . Слои с выделениями GeAs, но уже без дислокационных петель, были получены при использовании таких же образцов, но отожженных при более высокой температуре ($\sim 960^\circ\text{C}$), т.е. при температуре, незначительно превышающей порог формирования выделений GeAs [5,6]. При этом необходимо учитывать, что, при таком небольшом различии температуры (940 и 960°C)

общее количество собственных междоузельных атомов (СМА), введенных при имплантации и оставшихся в слое к моменту достижения температуры отжига, существенно не изменится. Корреляция обоих процессов, а именно, формирования выделений GeAs и полного удаления междоузельных ДП, позволяет предположить, что при формировании преципитатов GeAs происходит инжекция вакансий (или экстракции СМА).

Предположение, что избыточные вакансии появляются в результате присоединения атомов As к преципитатам, было проверено сравнением количества СМА, содержащихся в составе дислокационных петель, с количеством молекул GeAs, присоединенных к преципитатам. При оценке количества СМА, содержащихся в дислокационных петлях, учитывали, что толщина междоузельной дислокационной петли в Si составляет ~0,31 нм [12], а объем, занимаемый одним атомом Si, ~ 0,02 нм³. При среднем диаметре ДП около 0,13 мкм и плотности ДП в слое ~ 2-3x10⁹ см⁻² (рис. 2), общее количество СМА в составе ДП определено как ~ (4-6)x10¹⁴ ат/см². Результаты оценок общего количества атомов As в составе преципитатов GeAs для слоев SiGe сплавов различного состава приведены на рис. 2. Сравнительный анализ зависимостей (рис. 2 в) позволяет сделать вывод, что ускоренный отжиг ДП происходит в случае, когда количество атомов As (Ge) в составе преципитатов ((1-3)x10¹⁵ см⁻³) превышает количество СМА в междоузельных дислокационных петлях ((4-6)x10¹⁴ см⁻²). Поэтому можно сделать вывод, что подобная трансформация дефектов структуры в SiGe сплавах связана с инжекцией вакансий (экстракцией собственных междоузельных атомов) при формировании GeAs преципитатов.

Дополнительные источники точечных дефектов являются чрезвычайно важными как с теоретической, так и с прикладной точки зрения [13], поэтому исследование инжекции точечных дефектов при формировании КТ GeAs представляет значительный интерес. С другой стороны, инжектируя неравновесные концентрации точечных дефектов, можно управлять процессами зарождения и роста квантовых точек, и, таким образом, осуществлять контроль над процессами самоорганизации КТ на поверхности и в объеме полупроводников. Известно, например, что в кремнии, формирование заметного количества подвижных примесно-вакансионных комплексов приводит к

ускоренному диффузионному перераспределению мышьяка [13].

Заключение

Таким образом, в результате исследований установлено, что в слоях Si_{1-x}Ge_x сплавов, легированных мышьяком до высоких концентраций, происходит формирование выделений GeAs фазы, при этом процесс имеет пороговый характер. Кроме выделений GeAs, распад пересыщенных твердых растворов Si_{1-x}Ge_x+As сопровождается режим уменьшением плотности междоузельных дислокационных петель. Результаты исследований интерпретированы в предположении, что при зарождении и росте преципитатов GeAs происходит инжекция вакансий (или экстракция собственных междоузельных атомов).

Благодарности

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность В.С.Тишкову, С.Ю. Ширяеву и А.Н.Ларсену за помощь при проведении экспериментальных исследований и полезные дискуссии. Работа выполнялась при частичной финансовой поддержке БРФФИ, проект T05-020.

Список литературы

1. Lee M.L., Fitzgerald E.A., Bulsara M.T., Currie M.T., Lochtefeld A. // J.Appl.Phys.-2005.-V.97.- P.011101.
2. Handbook on Semiconductors. In 4 Volumes / Series Ed.: T.S.Moss.- N.Y.: Elsevier Science, 1992-1994.- Vol. 3B, 758 p.
3. Schaffler F. // Semicond. Sci. Technol.- 1997.- Vol.12, № 12.- P. 1515.
4. Rapid thermal processing, science and technology // Ed. by R.B.Fair, San Diego: Academic.- 1992.- 356 P.
5. Tishkov V.S., Gaiduk P.I., Shiryayev S.Yu., Larsen A.N. // Appl. Phys. Lett.- 1996.- V. 68.- P. 655-657.
6. Gaiduk P.I., Tishkov V.S., Shiryayev S.Yu., Larsen A.N. // J. Appl. Phys.- 1998.- V. 68.- P. 4185-4193.
7. Rau I.W., Kanneurwuf C.R. // Phys. Rev. B.- 1971.- V. 3.- P. 2581-2587.
8. Gaiduk P.I., Larsen A.N., Hansen J.L. // Thin Solid Films.- 2000.- V. 367.- P. 120.
9. Nobili D., Solmi S., Parisini A. // Phys. Rev. B.- 1994.- Vol. 49.- P. 2477.
10. Морозов А.Н., Бублик В.Т., Зайцев А.В. // ФТТ - 1982.- Т. 24.- С. 2159.
11. Larsen A.N., Shiryayev S.Yu., Gaiduk P., Tishkov V.S. // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.- 1996.- Vol. B120.- P. 161.
12. Jones K.S., Venables D. // J. Appl. Phys.- 1991.- Vol. 69.- P. 2931.
13. Hu S.M. // Material Science and Engineering .- 1994.- Vol. R13.- P. 105.

GeAs PRECIPITATE FORMATION IN Si_{1-x}Ge_x ALLOY LAYERS IMPLANTED WITH ARSENIC

P.I.Gaiduk

Physical Electronics Dept. of BSU, Minsk, Belarus

A doping of Si_{1-x}Ge_x alloy layers with arsenic by using ion implantation and rapid thermal annealing is investigated by transmission electron microscopy and Hall measurements. It is established that decomposition of supersaturated Si_{1-x}Ge_x + As alloy layers results in formation of GeAs precipitates. The process of precipitate formation has a threshold-like character with respect to both temperature and composition. The formation of GeAs precipitates is accompanied by strong removal of interstitial dislocation loops. The observed findings are interpreted in the terms of vacancy injection during GeAs precipitate formation.

КРЕМНИЕВЫЕ ДЕТЕКТОРЫ ДЛЯ БУДУЩИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ФИЗИКЕ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

С.А.Голубков², И.А.Голутвин¹, Н.Н.Егоров², Н.И.Замятин¹,
Ю.Ф.Козлов², К.А.Коньков², А.И.Сидоров², А.Е.Черемухин¹

¹Объединенный институт ядерных исследований (ОИЯИ), г. Дубна,

²Научно-исследовательский институт материаловедения (НИИМВ), г. Зеленоград

В данной работе представлены результаты разработки в России стриповых планарных кремниевых детекторов для применения в условиях больших радиационных полей более 10^{14} нейтрон/см². Проведенные исследования показывают работоспособность облученных быстрыми нейтронами кремниевых детекторов до значений флюенса 5×10^{14} н/см².

Введение

Создаваемые экспериментальные установки на ускорителе LHC (ЦЕРН, Женева) базируются на широкомасштабном применении планарных кремниевых детекторов. Больше всего детекторов будет использоваться в эксперименте CMS, для которого требуется более 200 м² чувствительной площади кремниевых детекторов только в центральной трековой системе. Для такого огромного количества детекторов потребуется вырастить кристаллы высокоомного кремния детекторного качества (удельное сопротивление $\rho > 2$ кОм·см, время жизни носителей заряда $\tau > 10^{-3}$ с) в объеме большем, чем за все предыдущие годы.

С 1988 года группа ЛФЧ ОИЯИ (г. Дубна) в кооперации с ЦЕРН, Российской электронной промышленностью и Белорусскими научными центрами ведет исследования по применению кремниевых детекторов в экспериментах по физике частиц на создаваемых суперколлайдерах. Для предливневой части (Preshower/ECAL) электромагнитного калориметра CMS/CERN в России (НИИМВ) разработаны и производятся кремниевые планарные стриповые детекторы, всего будет изготовлено 2000 детекторов общей площадью 8 м². В ОИЯИ детекторы тестируются и собираются в детекторные модули. Для тестирования применяется оборудование, разработанное и изготовленное в Минске. Основными особенностями применения детекторов в эксперименте CMS являются:

- работа в сильном магнитном поле до 4 Т;
- высокое (25 нс) быстродействие при частоте столкновений пучков 40 МГц;
- большой (до 2×10^{14} нейтрон/см²/10 лет) радиационный фон.

Проблема радиационной стойкости кремниевых детекторов

Первые два требования естественно реализуются с помощью кремниевых детекторов. Проблема радиационной стойкости оказалась очень серьезной и потребовала длительных исследований многими научными коллективами разных стран. Изучение радиационной стойкости кремниевых детекторов является важной частью работ по созданию реальной установки, которая должна проработать при высоких радиационных фонах в течении 10 лет. По результатам моделирования за 10 лет эксплуатации ускорителя ожидаемый флюенс быстрых нейтронов в области Preshower/ECAL достигнет величины $1,6 \times 10^{14}$ см²

и, соответственно, заряженных адронов – $0,4 \times 10^{14}$ см² в зоне эксплуатации детекторов.

Наибольшей повреждающей способностью обладают быстрые нейтроны. Воздействие радиации на кремниевый детектор приводит к появлению структурных дефектов в кристалле и возникновению глубоких электрически активных центров в запрещенной зоне кремния. Радиационные дефекты являются центрами термической генерации свободных носителей и центрами захвата носителей заряда ионизации при их сборе в электрическом поле детектора.

В результате облучения возрастает обратный (темновой) ток детектора. Рост темнового тока за счёт генерации носителей в объеме детектора $\Delta I = \alpha_1 \Phi \cdot V$ (Φ – флюенс частиц, V – объём чувствительной части детектора) характеризуется токовой константой объёмного повреждения α_1 , которая по данным многочисленных исследований равна $(5 \pm 1) \times 10^{-17}$ А·см⁻¹ для быстрых нейтронов при температуре +20 °С без учёта самоотжига [1, 2].

Рост темнового тока детектора, приводящий к ухудшению соотношения сигнал-шум, может быть уменьшен за счёт понижения рабочей температуры детектора, поскольку ток объёмной генерации для кремния уменьшается в 2 раза на каждые 8 градусов при понижении температуры. В результате исследований рабочая температура в зоне нахождения кремниевых детекторов была принята равной – 5 °С. Помимо этого, разработана специальная электроника регистрации с коротким временем формирования 25 нс, что снижает вклад в шум обратного тока детектора. Перечисленные технические решения позволяют регистрировать сигналы от частиц минимальной ионизации при соотношении сигнал/шум равном 6 на облученных нейтронами детекторах вплоть до флюенса 2×10^{14} н/см².

В результате совместных экспериментальных исследований ОИЯИ и ЦЕРН установлено [3, 4], что кремниевые детекторы работоспособны после облучения флюенсом быстрых нейтронов 5×10^{14} см². При облучении кремниевых детекторов быстрыми нейтронами происходит снижение эффективности сбора заряда. Из рис. 1 можно судить о степени деградации кремниевых детекторов под действием облучения быстрыми нейтронами. Уменьшение сбора заряда ионизации составляет 8% на каждые 10^{11} нейтронов на см² [5].

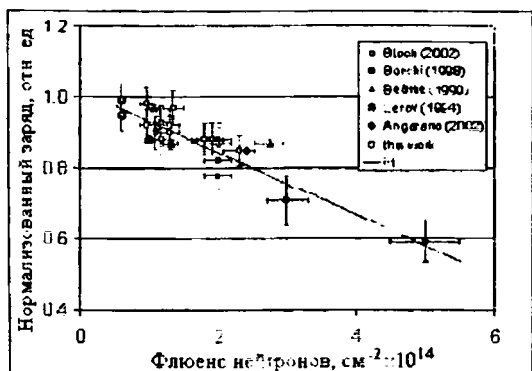


Рис. 1. Зависимость от флюенса быстрых нейтронов эффективности сбора заряда ионизации для частиц минимальной ионизации

ЛФЧ ОИЯИ на протяжении последних 15 лет эффективно сотрудничает с НИИМВ и НПО ЭЛМА, г. Зеленоград [6-9]. Основным результатом сотрудничества стала разработка и создание в России технологии изготовления планарных кремниевых стриповых детекторов размером $63 \times 63 \times 0,3$ мм³ для предливневой части ECAL CMS. Главным достижением данной разработки является высочайший уровень технологии детекторов с напряжением электрического пробоя более 300 В, превышающим напряжение полного обеднения детектора (U_{fd}) в 10 раз. Высокие значения напряжения пробоя детекторов требуются потому, что вследствие радиационных повреждений увеличивается величина U_{fd} .

На рис. 2 приведена гистограмма распределения напряжения пробоя для 957 серийных приборов, на рис. 3 - типичная вольт-амперная характеристика обратно включенного детектора.

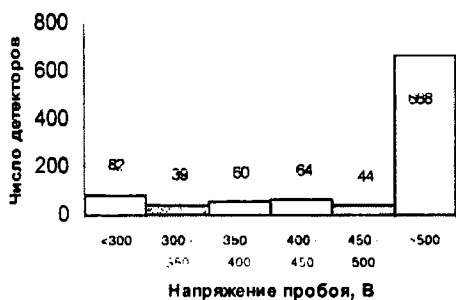


Рис. 2. Распределение по напряжению пробоя 957 детекторов, изготовленных в Зеленограде

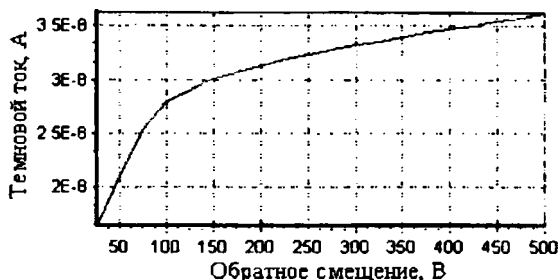


Рис. 3. Зависимость полного темнового тока серийного детектора от напряжения обратного смещения

Как видно из рисунков, около 70 % детекторов характеризуются напряжением пробоя более 500 В. При этом обратные токи детекторов площадью 40 см² и толщиной 300 мкм не превышают 1000 нА/+20°.

Такие жесткие требования к кремниевым детекторам никогда ранее не предъявлялись. Технология позволяет выпускать кремниевые детекторы для других научных и прикладных применений (рентгеновская спектрометрия, альфа спектрометрия, фотоприемники и др.).

Заключение

Накопленные экспериментальные данные радиационных исследований и прогнозирование поведения облучаемых кремниевых детекторов при длительной работе в радиационных полях позволяют учесть негативное воздействие радиации при разработке и эксплуатации установок.

Список литературы

1. Golutvin I.A. et al. Radiation Hardness of Silicon Detectors for Collider Experiments. Препринт ОИЯИ Е14-95-97, Дубна, 1995.
2. Golutvin I.A. et al. // NIM. -1995. - V. A357. - P.55-63.
3. Bloch Ph. et al. // Письма в ЭЧАЯ. - 2001. - №4 [107].
4. Bloch Ph. et al. // NIM. -2000. - V. A439. - P.344-348.
5. Bloch Ph. et al. // NIM. -2004. - V. A517. - P.121-127.
6. Cheremukhin A. et al. Investigation of Silicon Planar Detectors for LHC Project. Препринт ОИЯИ Е13-94-247, Дубна, 1994.
7. Bloch Ph. et al. Performance Study of Non-Irradiated Prototype Silicon Preshower Samplers for CMS. CERN CMS NOTE-2000/42.
8. Bloch Ph. et al. // NIM. -2002. - V. A479. - P.265-277.
9. Bloch Ph. et al. // IEEE Transactions on Nuclear Science. -2002. - V. 49. - No. 1.

SILICON DETECTORS FOR FUTURE EXPERIMENTS OF HIGH ENERGY PHYSICS

S.A.Golubkov²⁾, I.A.Golutvin¹⁾, N.N.Egorov²⁾, N.I.Zamiatin¹⁾, Yu.F.Kozlov²⁾, K.A.Konjokov²⁾,
A.I.Sidorov²⁾, A.E.Cheremukhin¹⁾
¹⁾JINR, Dubna, Russia
²⁾RIMST, Zelenograd, Russia

This work presents Russian developments of silicon strip detectors for utilizing in high radiation field with neutron fluences more than 10^{14} cm⁻². The irradiated detectors have good performance characteristics up to the fluences of 5×10^{14} n/cm².

ВАКАНСИОННЫЙ КОМПЛЕКС VO_2 В КРЕМНИИ: КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ КОНФИГУРАЦИОННОЙ ДИАГРАММЫ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

В.Е.Гусаков

*Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной
Академии Наук Беларуси, П. Бровки -17, 220072 Минск, Беларусь,
gusakov@ifftp.bas-net.by*

Выполнен теоретический анализ конфигурационной диаграммы и электрической активности вакансионного комплекса VO_2 в кремнии. Показано что комплекс VO_2 имеет метастабильное состояние VO_2^* , расположенные на 0.27 ± 0.07 эВ выше основного состояния VO_2 . Метастабильное состояние VO_2^* является акцептором с энергетическим уровнем в запрещенной зоне $E_c - 0.047$ эВ.

Введение

Атомы кислорода являются одной из наиболее часто встречающихся и важных примесей в кристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского [1,2]. Это обусловлено, прежде всего, большим разнообразием и электрической активностью дефектов, образующихся при термообработке и/или облучении кристаллов Si:O. Вакансионные дефекты VO и VO_2 являются одними из основных вакансионных комплексов, образующихся при облучении кристаллов Si:O. Недавно было предложено, что существует две конфигурации дефекта VO_2 : VO_2 – два атома кислорода находятся в вакансии и VO_2^* – один из атомов кислорода смещен из вакансии в соседнюю разорванную связь Si-Si [3].

В настоящей работе выполнен теоретический анализ конфигурационной энергетической диаграммы и электрической активности дефекта VO_2 .

Построение моделирующего кластера

В идеальной кристаллической решетке кремния вокруг выбранного атома кремния строилась сфера радиусом $R_0 = 10 \text{ \AA}$. Атомы кремния, находящиеся в области, ограниченной данной сферой, формировали исходный кластер. Оборванные на границе кластера ковалентные связи Si-Si насыщались атомами водорода.

Сформированный таким образом кластер представлял собой квазимолекулу $Si_{191}H_{148}$. Полная энергия данного кластера рассчитывалась методом квантовой химии в приближении NDDO (параметризация PM5). Минимизируя полную энергию кластера, как функции координат всех атомов, мы находили равновесную конфигурацию, моделирующую идеальную решетку кристалла кремния. Введение атома кислорода в данный кластер проводилось путем замещения атома кремния, вокруг которого строилась исходная сфера – рассматривалась центрально симметричное положение дефекта относительно границы. Построенный таким образом кластер условно разделялся на внутреннюю ($R < R_1$) и внешнюю ($R > R_1$) области. При расчете равновесной конфигурации дефекта, полная энергия кластера минимизировалась по координатам внутренней части кластера, в то время как координаты атомов внешней части кластера не изменя-

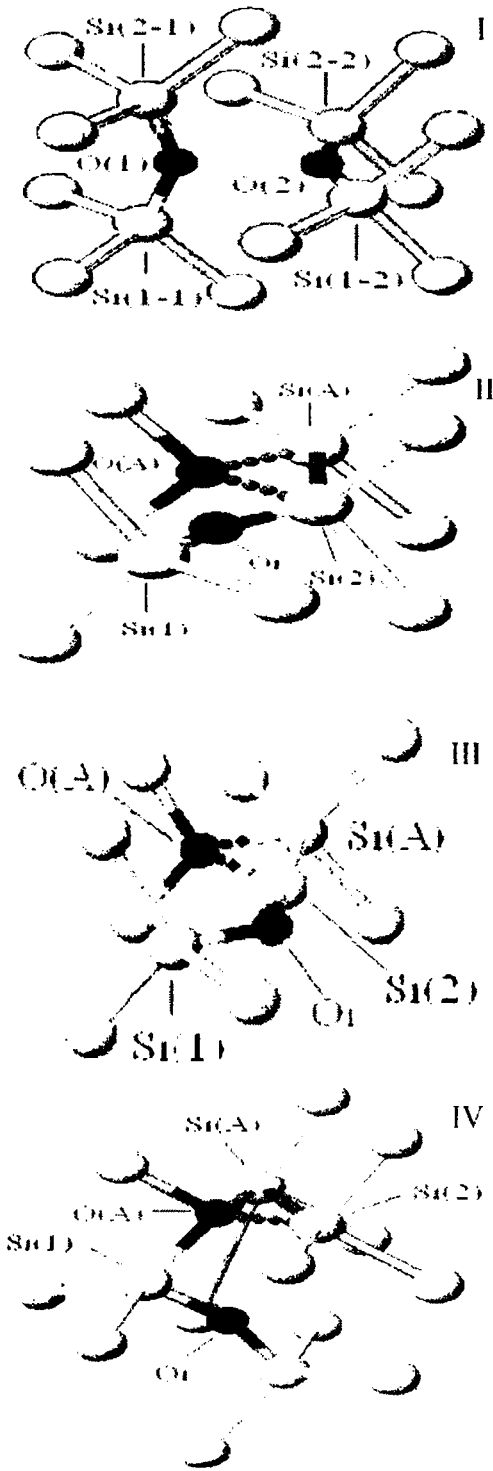
лись. Внешняя область моделировала кристаллическую матрицу, окружающую дефект. Величина R_1 в нашем случае составляла 7 \AA .

Учет граничных условий

Дефект VO_2^* включает в себя два атома кислорода, один из которых расположен не симметрично относительно центра кластера. В случае бесконечного кристалла кремния для заданного дефекта возможно наличие ориентационного вырождения, когда для данного дефекта в кристалле имеется несколько эквивалентных по энергии ориентаций. В нашем случае, хотя кластер и является достаточно большим, благодаря несимметричному взаимодействию с граничными атомами ориентационное вырождение снимается, и полная энергия кластера, для одной и той же локальной структуры дефекта, зависит от ориентации дефекта относительно границы кластера. Для исследования величины данного эффекта был выполнен расчет полной энергии кластера $Si_{191}H_{148}$, содержащего A-центр, в центрально симметричном положении и при смещении атома кислорода в соседнее положение атома кремния. Разница в полных энергиях кластера $\Delta E = E_d$ (смещенное положение) - E_{cl} (центрально симметричное положение) составила $0.04 - 0.07 \text{ eV}$. Величина ΔE задает точность построения конфигурационной диаграммы дефекта VO_2^* для кластера $Si_{191}H_{148}$.

Расчет конфигурационной диаграммы

Для построения конфигурационной диаграммы нами был рассчитан ряд возможных конфигураций дефекта VO_2^* . Данные конфигурации строились путем смещения одного из атомов кислорода, входящего в структуру дефекта VO_2 , с дальнейшей минимизацией полной энергии кластера. На рисунке 1 показаны рассчитанные геометрические конфигурации VO_2 и VO_2^* комплексов, соответствующих минимальной энергии кластера (смотри таблицу). Как и следовало ожидать, минимальной энергией (наиболее устойчивым) является комплекс VO_2 . Ближайшими метастабильными конфигурациями, являются конфигурации II и IV. На рисунке 2

Рис. 1. Рассчитанные конфигурации дефекта VO_2

представлена конфигурационная диаграмма, построенная на основании таблицы 1. Описанные выше граничные эффекты, не позволили выбрать наиболее устойчивую конфигурацию для метастабильного состояния VO_2 . Однако, в случае большей устойчивости структуры VO_2 в конфигурации IV переход в данную конфигурацию должен происходить через конфигурацию II. Обратим внимание, что рассчитанная энергия активации дефекта в конфигурации II

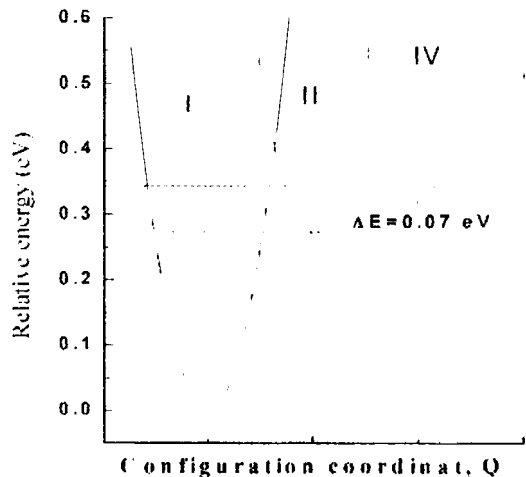
$\Delta E_a = 0.271$ эВ хорошо согласуется с экспериментальным значением $\Delta E_a = 0.25$ эВ [3].

Таблица

Полная энергия кластера		
Конфигурация	Полная энергия (эВ)	Относительная Энергия (эВ)
I(VO_2)	-17742.32	0
II	-17742.05	0.271
III	-17741.32	1
IV	-17742.0	0.319

Расчет электрической активности дефекта VO_2

Дефект VO_2 как в конфигурации II, так и в конфигурации IV может рассматриваться как А-центр, возмущенный присутствием атома кислорода O. Возмущение будет приводить к изменению положения акцепторного уровня А-центра. Следовательно, дефект VO_2 может быть либо акцептором, либо нейтральным дефектом, в зависимости от того, остается ли смещенный уровень в запрещенной зоне или попадает в зону проводимости. Расчет энергетического положения уровня дефекта проводился на основании впервые предлагаемого нами метода анализа возбужденных электронных состояний кластера. Суть данного метода состоит в том, что рассчитывается полная энергия кластера при различном распределении электрона (или электронов) по свободным энергетическим уровням кластера. Расчет возбужденных состояний проводился в рамках метода конфигурационного взаимодействия (рассматривалось до 10 возбужденных конфигу-

Рис. 2. Конфигурационная энергетическая диаграмма дефекта VO_2 .

раций). Разность энергий между основным и первым возбужденным состоянием кластера $\Delta E_g = E_{\text{singlet}} - E_{\text{ground}}$ соответствует ширине запрещенной зоны в точке L. Действительно, расчет величины ΔE_g для кластера $Si_{191}H_{148}$ дал значение $\Delta g = 2.04 \pm 0.01$ eV, согласующееся с экспериментальным значением ширины запрещенной зоны в кристаллах кремния. Рассчитанное значе-

ние глубины залегания уровня А-центра в кластере $\text{Si}_{191}\text{H}_{148}$ оказалось равным $\Delta g_a=0,168$ эВ, что также хорошо согласуется с наблюдаемыми экспериментальными значениями энергии ионизации А-центра. Энергия ионизации акцепторного уровня VO_2^* в конфигурациях II и IV равны $\Delta g_a(\text{II}) < 0.01$ эВ и $\Delta g_a(\text{IV})=0.049$ эВ. Рассчитанное значение $\Delta g_a(\text{IV})$ хорошо согласуется с экспериментальным значением энергии ионизации дефекта VO_2^* .

Список литературы

1. Shimura F. (Ed.). Oxygen in Silicon, Semiconductors and Semimetals. - London: Academic Press, 1994. 679 p.
2. Jones (Ed. R.) // Proceedings of the NATO Advanced Workshop on the Early Stages of Oxygen Precipitation in Silicon. - UK, Exeter: 1996. - 530 p.
3. Lindstrom J.L., Murin L.I., Svensson B.G., Markevich V.P. and Hallberg T. // Physica B. - 2003. - Vol. 340-342. - P.509.

VACANCY COMPLEX VO_2 IN SILICON: QUANTUM-CHEMICAL SIMULATION OF THE CONFIGURATION DIAGRAM AND ELECTRICAL ACTIVITY

Vasilii Gusakov

Institute of a solid state and semiconductors physics National Academy of Belarus, P.Brovki-17, 220072 Minsk, Byelorussia, gusakov@ifftp.bas-net.by

The theoretical analysis of the configuration diagram and electrical activity of the vacancy complex VO_2 in silicon has been performed. It is shown that VO_2 complex has metastable configuration VO_2^* with energy $E(\text{VO}_2^*)+ 0.27+0.07$ eV. VO_2^* configuration is an acceptor with an energy level $E_c-0.047$ eV in forbidden gap.

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ В ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ БОРА И ФОСФОРА МОНОКРИСТАЛЛАХ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА ПРИ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Г.А.Гусаков, О.В.Крекотень, С.В.Рейман, Ю.М.Шумович
 НИИ прикладных физических проблем им. А.Н.Севченко Белгосуниверситета,
 ул.Курчатова, 7, г.Минск, 220108 Республика Беларусь,
 тел.212-24-07, E-mail:GusakovGA@bsu.by

Методом вторично-ионной масс спектроскопии (ВИМС) исследованы процессы перераспределения примеси в имплантированных ионами бора и фосфора монокристаллах синтетического алмаза при термобарической обработке. Дозы облучения составляли 3 и $1,5 \times 10^{19}$ см⁻² для бора и фосфора, соответственно. Энергия ионов в обоих случаях составляла 100 кэВ, а плотность тока пучка – 1 мкА/см². Термобарическая обработка облученных подложек производилась с использованием беспрессовых аппаратов высокого давления типа «разрезная сфера» (БАРС-технология) при температуре 2173 К и стабилизирующем давлении 6,8 ГПа. Показано, что в процессе термобарической обработки происходит заметная диффузия обоих типов имплантированной примеси к поверхности подложек. Этот эффект, по-видимому, связан с отжигом приповерхностного разупорядоченного слоя, сформировавшегося при предварительной механической обработке алмазных подложек.

Введение

Алмаз как перспективный материал для высокотемпературной, высокочастотной, радиационно-стойкой и мощной электроники довольно давно привлекает внимание специалистов своими уникальными свойствами [1-3]. Однако, развитие электроники на алмазе долгое время ограничивалось недостатком природного сырья требуемого качества и его высокой ценой. Еще одним сдерживающим фактором является отсутствие материала с п-типом проводимости, что затрудняет создание на алмазе активных элементов.

За последнее два десятилетия в мире достигнут значительный прогресс в области развития технологий синтеза крупных монокристаллов алмаза [4-6] и поли- и монокристаллических алмазных пленок [2,7,8], позволивший выйти на уровень промышленного производства данного материала. Получены структурно совершенные кристаллы алмаза с низким содержанием фоновых примесей (тип IIa по физической классификации). Разработаны также методы управляемого легирования алмаза в процессе выращивания примесью р-типа (бор) в широком интервале концентраций. Как следствие, наблюдается заметная активизация исследований в области разработки элементной базы электроники на алмазе. Тем не менее, проблема создания материала с п-типом проводимости, и, соответственно, р-п-перехода, остается до сих пор не решенной. Сообщалось о получении алмазных пленок с п-типом проводимости, легированных фосфором в процессе выращивания [7,8]. В работе [8] сообщалось даже о создании р-п-перехода путем наращивания гомоэпитаксиальной алмазной пленки с п-типом проводимости на подложке из синтетического алмаза р-типа и реализации на нем светоизлучающих диодов УФ-диапазона. Однако, полученный таким образом материал с п-типом проводимости характеризовался низкой подвижностью основных носителей заряда (порядка 10% от теоретического предела). Не привело пока к успеху и использование для легирования кристаллов алмаза примесями п-типа метода ионной имплантации.

Наиболее качественные р-п-переходы были получены путем внедрения ускоренных ионов лития в алмазы р-типа с последующим отжигом при 1673 К. Но, вследствие высокой подвижности лития, созданный таким образом р-п-переход показал низкую термическую стабильность, что не позволяет реализовать основные преимущества алмаза, как материала высокотемпературной электроники. Ионное легирование алмаза элементами V группы оказалось еще менее успешным, так как при высокотемпературном отжиге происходило разрушение имплантированного слоя. Основная проблема, на наш взгляд, заключается в том, что вакуумный отжиг алмаза не позволяет достичь температур, необходимых для полного восстановления структуры имплантированного слоя и активации примеси. Так заметная электрическая активация бора при отжиге имплантированных алмазов начинается при температурах больших 1500 К. Полная активация наступает при температурах порядка 1900 К. Для активации примеси фосфора требуются еще большие температуры [3]. Поскольку алмаз является метастабильной формой существования углерода, уже при разогреве до 1773 К начинается значительная графитация поверхности подложки, что приводит к разрушению легированного слоя. С этой точки зрения, большие перспективы сулит отжиг имплантированных слоев при высоком давлении (термобарическая обработка) в условиях стабильности алмаза.

Целью настоящей работы было опробование разработанной нами методики термобарической обработки алмаза с использованием аппаратов высокого давления типа «разрезная сфера» применительно к отжигу слоев, имплантированных примесями р- и п-типа.

Методика эксперимента

Для проведения экспериментов было изготовлено 4 алмазных подложки в виде плоскопараллельных пластин с ориентацией, близкой к (111),

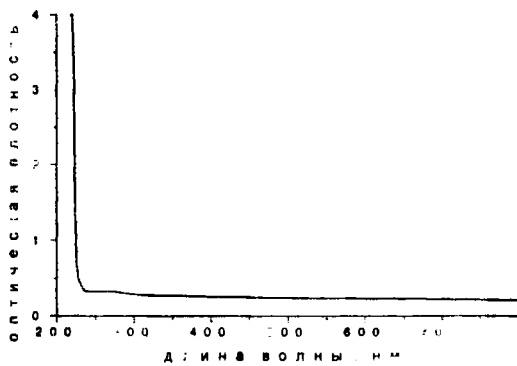


Рис.1. Характерный для использованных в работе монокристаллов синтетического алмаза спектр поглощения света в УФ- и видимом диапазонах спектра

и размерами (2...3)х(3...4)х(0,5...1) мм. Подложки вырезались из кристаллов синтетического алмаза типа IIa с содержанием примеси азота на уровне $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Характерный для исходных образцов спектр поглощения света в УФ- и видимом диапазонах спектра приведен на рис.1. Резка пластин и их механические шлифовка и полировка производились на ПО «Кристалл» (Гомель) с использованием стандартного оборудования, применяющегося при обработке алмазов в бриллианты. После механической обработки все образцы подвергались дополнительной очистке путем последовательного кипячения в окислительной смеси $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ и толуоле с промывкой после каждой операции в деионизованной воде и сушкой.

Облучение образцов ионами бора и фосфора проводилось на установке «Везувий 4». Энергия ионов в обоих случаях составляла 100 кэВ, а плотность тока пучка – 1 мкА/см^2 . Дозы облучения составляли 3 и $1,5 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ для бора и фосфора, соответственно. При этих дозах в обоих случаях средняя концентрация примеси в имплантированном слое составляла $2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Термобарическая обработка облученных подложек производилась с использованием беспресовых аппаратов типа «разрезная сфера» (БАРС-технология) при температуре 2173 К и стабилизирующем давлении 6,8 ГПа в течение 6 часов. При таких режимах обработки поверхностная графитация алмаза полностью отсутствовала. После имплантации и термобарической обработки образцы также проходили химическую отмывку по описанной выше процедуре.

Распределение примесей по глубине образцов после имплантации и термобарической обработки определялось при помощи метода вторично-ионной масс спектроскопии (ВИМС) на установке Cameca IMS4F (США).

Результаты и обсуждение

Полученные методом ВИМС экспериментальные профили распределения примесных атомов бора и фосфора в имплантированных подложках синтетического алмаза приведены на рисунках 2 и 3. Видно, что для обоих типов примеси на профилях распределения наблюдаются

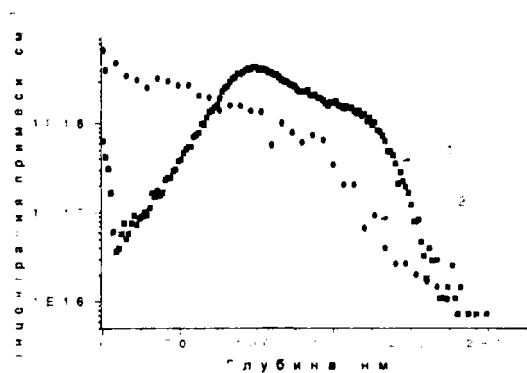


Рис.2 Профили распределения примеси бора в монокристаллах синтетического алмаза, полученные методом ВИМС

- 1 – после имплантации ионов B^+ с $E = 100 \text{ кэВ}$ дозой $D = 3 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$;
- 2 – после термобарической обработки при $T = 2173 \text{ К}$ и $P = 6,8 \text{ ГПа}$ в течение 6 часов.

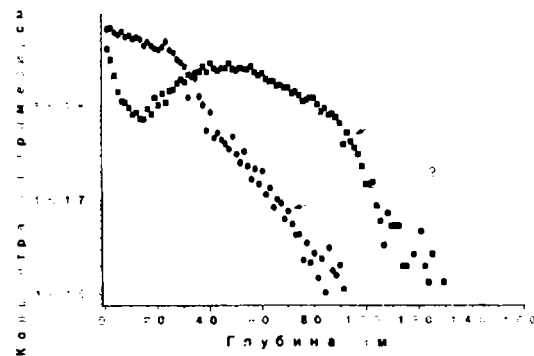


Рис.3. Профили распределения примеси фосфора в монокристаллах синтетического алмаза, полученные методом ВИМС

- 1 – после имплантации ионов P^+ с $E = 100 \text{ кэВ}$ дозой $D = 3 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$
- 2 – после термобарической обработки при $T = 2173 \text{ К}$ и $P = 6,8 \text{ ГПа}$ в течение 6 часов.

два максимума. Первый (основной) расположен на глубине 100 нм для бора и 48 нм для фосфора. Эти значения близки к значениям $R_{\text{рД}}$ (110 и 46 нм), рассчитанным, соответственно, для случаев имплантации в алмаз ионов бора и фосфора с $E = 100 \text{ кэВ}$ при помощи программы TRIM98. Второй максимум выражен слабо и проявляется в виде перегиба на крыле распределения примеси. Его положение согласуется с расчетными значениями $R_{\text{р}}$, равными 164 и 66 нм для ионов бора и фосфора, соответственно. Наблюдаемый эффект очень похож на случаи радиационно-стимулированной сегрегации имплантируемой примеси. Тем не менее, в рассматриваемом случае такое перераспределение примеси выглядит странным. Имплантация проводилась при комнатной температуре. При использованных режимах облучения радиационным разогревом мишени можно пренебречь. В этих условиях точечные дефекты, создаваемые в алмазе ускоренными ионами, неподвижны, а наличие потока

точечных дефектов из области максимума их генерации является необходимым условием для неравновесной сегрегации имплантируемой примеси. Необходимо, однако, принять во внимание тот факт, что имплантация производилась в образцы, прошедшие механическую полировку. Хорошо известно, что даже самая тонкая механическая обработка хрупких материалов, таких как алмаз, приводит к образованию поверхностного поврежденного слоя, основными дефектами в котором являются микротрещины. Толщина нарушенного слоя в алмазе, как правило, составляет ~ 0,5 мкм. В кремниевой технологии для удаления этого слоя после механической обработки применяют химическую полировку материала. Для алмаза же вследствие его химической инертности удаление поврежденного поверхностного слоя представляет серьезную проблему. Наличие в облучаемой области большого количества протяженных дефектов может приводить к существенному ускорению диффузионных процессов, например, за счет явления трубчатой диффузии примеси вдоль дислокаций. В этом процессе значительную роль играют вакансии, поэтому генерация дополнительных вакансий в имплантируемом слое также должна приводить к активизации диффузии примеси.

В процессе термобарической обработки происходит заметная диффузия и бора, и фосфора к поверхности подложек (рис.2 и 3). Такой характер перераспределения имплантированных примесей может также быть связан с наличием приповерхностного слоя, поврежденного при механической полировке подложек. Протяженные дефекты могут играть роль центров зарождения примесных выделений и (или), как уже указывалось выше, создавать каналы для быстрой диффузии примесных атомов. Кроме того, дислокации в алмазе начинают отжигаться по разным данным в интервале температур от 1673 до 2073 К [1]. В нашем случае обработка производилась при $T = 2173$ К. Таким образом, можно предположить, что при отжиге происходило восстановление структуры слоев, механически поврежденных при механической обработке алмазных подложек. «Восходящая» диффузия имплантированных примесей может быть вызвана различными процессами, происходящими при рекристаллизации приповерхностного слоя.

REDISTRIBUTION OF IMPURITIES IN B⁺ AND P⁻ -IMPLANTED SYNTHETIC DIAMOND SINGLE CRYSTALS UNDER HIGH PRESSURE HIGH TEMPERATURE TREATMENT

G.A.Gusakov, O.V.Krekatzen, S.V.Reiman, U.M.Shumovich
Institute of Applied Physics Problems, 7 Kurchatov St., 220108, Minsk, Belarus
 Phone/Fax: +375 17 2122407; E-mail: GusakovGA@bsu.by

Secondary ion mass spectroscopy (SIMS) has been used to study impurities redistribution in B⁺ and P⁻-implanted synthetic diamond single crystals under high pressure high temperature (HPHT) treatment. The implantation has been carried out at room temperature with energy $E = 100$ keV and beam current $j = 1$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ for the both types of ions. The fluences were 3 and 1.5×10^{13} cm^{-2} for boron and phosphorus, respectively. HPHT treatment of the irradiated samples has been carried out with "splitte sphere" type high pressure devices (BARS-technology) at temperature $T = 2173$ K and pressure $P = 6,8$ GPa. It has been shown that under HPHT treatment the both types of implanted impurities intensively diffused to the substrate surface. This effect may be connected with the annealing of the damaged layer which is usually formed during previous mechanical treatment of the diamond substrates.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе показано, что термобарическая обработка при температуре $T = 2173$ К и стабилизирующем давлении $P = 6,8$ ГПа монокристаллов алмаза, имплантированных ионами бора и фосфора, вызывает значительное перераспределение легирующих примесей. Для обоих типов имплантированной примеси наблюдается «восходящая» диффузия атомов к поверхности подложек. Этот эффект, по-видимому, связан с отжигом приповерхностного разупорядоченного слоя, сформировавшегося при предварительной механической обработке алмазных подложек. Для более детального изучения процессов перераспределения и активации имплантированных примесей р- и п-типов в алмазе при термобарической обработке, на наш взгляд, необходимо повторить описанный выше эксперимент с использованием алмазных подложек, в которых отсутствует приповерхностный разупорядоченный слой. Приповерхностный слой, нарушенный при механической обработке алмаза, может быть, по-видимому, эффективно удален с использованием метода термохимической полировки [9]

Список литературы

1. Природные алмазы России. Под ред. В.Б. Кваскова. М.: «Полярон», 1997.
2. В.С. Вавилов, А.А. Гилпуус, Е.А. Конорова. Электронные и оптические процессы в алмазе. М.: Наука, 1985.
3. Алмаз в электронной технике. Под ред. В.Б. Кваскова. М.: Энергоатомиздат, 1990.
4. Sumiya, Satoh S. // *Diamond and Related Materials*. – 1996. – V.5. – P.1359.
4. Burns R.C., Hansen J.O., Spits R.A., Sibanda M., Welbourn C.M., Welch D.L. // *Diamond and Related Materials*. – 1999. – V.8. – P.1433.
5. Soloviev V. S., Gusakov G. A., Krekoten O. V., Reiman S. V., Dubrov G. A., Bokhan S. G., and Tikhonov V.V. // *Journal of Superhard Materials*. - 2001. N 4 (132). - p.76.
6. Gheeraert E., Casanova N., Tajani A., Deneuville A., Bustaret E., Garrido J.A., Nebel C.E., Stutzmann M. // *Diamond and Related Materials*. – 2002. –V. 11. P.289.
7. Satoshi Koizumi, Kenji Watanabe, Masataka Hasegawa, Hisao Kanda // *Diamond and Related Materials*. – 2002.- V. 11. – P.307.
8. Алешин В.Г., Смехнов А.А., Богатырева Г.П., Крук В.Б. Химия поверхности алмаза. Киев: Наук. Думка, 1990.

РАДИАЦИОННОЕ ПОРАЖЕНИЕ В СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ ВОЛЬФРАМАТА СВИНЦА

Г.Ю.Дробышев, А.Е.Борисевич, В.И.Дорменев, М.В.Коржик, О.В.Мисевич, А.А.Федоров
НИИ Ядерных проблем, 220050, Минск, ул. Бобруйская, 11, тел. 200 85 15 (факс 226 51 24)

Применение сцинтилляционных монокристаллов вольфрамата свинца $PbWO_4$ в физике высоких энергий предъявляет высокие требования к их радиационной стойкости. Для уменьшения изменения оптического пропускания кристаллов под действием ионизирующего излучения кристалл PWO активируется ионами La и Y , подавляющими образование кислородных и катионных вакансий. В данной работе представлены результаты исследования радиационной стойкости кристаллов вольфрамата свинца: радиационно-наведенного оптического поглощения в зависимости от концентрации ионов La и Y .

Введение

В настоящее время в физике высоких энергий большое внимание уделяется разработке быстрых, радиационно стойких сцинтилляционных материалов с высокой плотностью, таких как вольфраматы свинца – $PbWO_4$ (PWO) [1,2]. Опыт его применения и продолжающиеся исследования по улучшению сцинтилляционных характеристик (световых выходов, радиационная стойкость) этого кристалла в течение последних 10-15 лет позволяют сделать предположение, что в ближайшее время кристалл вольфрамата свинца будет одним из экономически наиболее выгодных сцинтилляционных материалов с оптимальным набором характеристик для регистрации частиц от десятков МэВ до десятков ТэВ.

Кристалл вольфрамата свинца был выбран коллаборациями CMS и ALICE для проведения экспериментов на большом адронном коллайдере (LHC) в ЦЕРН (Швейцария) [3] в качестве детектирующего элемента в электромагнитном калориметре (ЭМК) и фотонном спектрометре соответственно. При этом энергия регистрируемых частиц будет изменяться в диапазоне от десятков МэВ до единиц ТэВ при интенсивности пучка 10^{34} см⁻²с⁻¹. На базе LHC планируется провести ряд крупных экспериментов, в частности имеющих целью подтверждение Стандартной Модели (СМ) и обнаружение бозонов Хиггса промежуточной массы (в области 130 ГэВ) по каналу распада $XB \rightarrow \gamma\gamma$.

В ближайшее время также планируется применение кристаллов PWO в электромагнитном калориметре детектора PANDA, создаваемого на высокоэнергетическом накопительном кольце (HESR) в GSI (Дармштадт, Германия). В рамках этого проекта планируется проведение ряда экспериментов по адронной физике [4]. В экспериментах на HESR энергия фотонов, регистрируемых калориметром, будет находиться в диапазоне от 1 ГэВ вплоть до 10 МэВ.

Сцинтилляционные элементы кристалла вольфрамата свинца прозрачны в видимой области спектра (включая область сцинтилляций). Максимум люминесценции кристалла вольфрамата свинца находится в области 420 нм, более чем 97% света излучается за 100 нс при температуре 293° К. Световой выход образцов объемом несколько см³ составляет от 41 фэ/МэВ до 66 фэ/МэВ в области температур 296-258° К [5-7]. Световой выход полноразмерных кристаллов (длиной 20 и более см) для детекторных модулей может

достигать 20 фэ/МэВ, в зависимости от технологии роста.

С целью уменьшения концентрации точечных дефектов структуры кристалл PWO активируют ионами La , Y , которые подавляют образование кислородных и катионных вакансий в кристалле [8, 9]. Двойная активация кристалла необходима для равномерной компенсации точечных дефектов структуры в объеме кристалла. Поскольку коэффициент вхождения La больше единицы, то ионы La располагаются преимущественно в верхней части кристалла, в то время как коэффициент вхождения Y меньше единицы, поэтому его ионы распределены в основном в нижней части кристалла. Для кристаллов проекта CMS требуемый уровень концентрации активаторов составляет 100 ppm.

Важным аспектом при использовании кристаллов вольфрамата свинца в экспериментальной физике высоких энергий является радиационная стойкость, то есть изменение основных сцинтилляционных свойств в сильных радиационных полях.

В данной работе представлены результаты исследований радиационного поражения кристаллов PWO неактивированных и активированных La , Y .

Радиационно наведенное оптическое поглощение в полноразмерных (длиной 20 см) кристаллах вольфрамата свинца

Стабильность параметров сцинтилляционного материала в радиационном окружении является одним из важных свойств, требуемых при создании точного электромагнитного калориметра. В кристалле PWO , выращенном в оптимизированных условиях; механизм сцинтилляции не изменяется в результате радиационного облучения [10, 11]. При этом наблюдается только уменьшение оптического пропускания кристалла в результате образования центров окраски с полосами поглощения в видимой области спектра. Спектр наведенного поглощения изменяется со временем, в зависимости от начальной концентрации центров окраски и механизма их аннигиляции. Кристаллы вольфрамата свинца двойной активации (La , Y) с меньшей концентрацией дефектов типа Френкеля показывают хорошую радиационную стойкость к ионизирующему излучению. На рис. 1-2 приведены спектры наведенного поглощения, измеренные при низкой (5 крад) и высокой (насыщающей, 100 крад) поглощенных дозах при

комнатной температуре. Мощность дозы составляла 100 крад/час; использовался источник ^{60}Co для облучения образцов PWO, активированных La и Y на уровне 100 ppm, толщиной 1 см, вырезанных из верхней и нижней частей кристалла длиной 20 см.

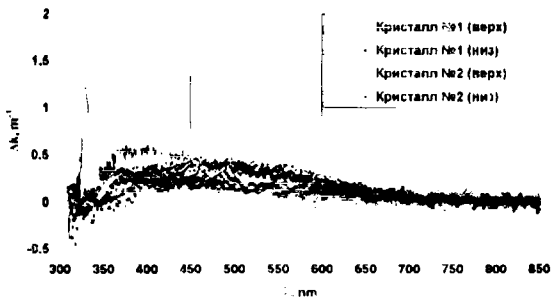


Рис. 1 Спектры наведенного оптического поглощения для верхней и нижней частей двух полноразмерных кристаллов PWO при низкой (5 крад) дозе облучения.

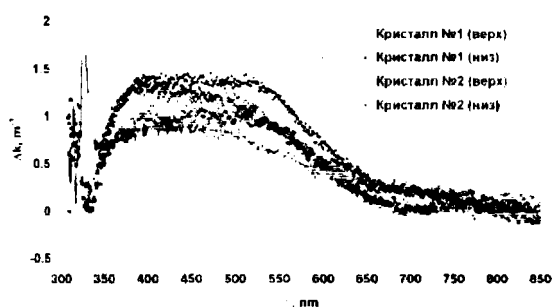


Рис. 2 Спектры наведенного оптического поглощения для верхней и нижней частей двух полноразмерных кристаллов PWO при высокой (100 крад) дозе облучения.

Сравнение спектров наведенного поглощения, измеренных для образцов из верхней и нижней частей кристалла, показывает малую неоднородность радиационного повреждения в кристалле вдоль оси роста, что указывает на удовлетворительное (достаточное) подавление точечных дефектов структуры во всем объеме кристалла.

Изменение сцинтилляционных свойств кристаллов PWO с различным номером кристаллизации под действием ионизирующего излучения

Как было отмечено выше, активация кристаллов PWO ионами La и Y позволяет уменьшить радиационную порча по всей длине полноразмерного (20 см) кристалла.

Кроме того, интерес представляет также зависимость сцинтилляционных свойств кристаллов от уровня концентрации активаторов в кристалле. Нами были исследованы шесть образцов кристаллов вольфрамата свинца толщиной 1 см. Все образцы были вырезаны из булв кристаллов, выращенных при одинаковых условиях роста, но с различными уровнями легирования La и Y.

Для всех кристаллов были измерены радиационно наведенное оптическое поглощение (рис.3) и величины световыхода до и после облучения дозой 100 крад (табл.1). Световыход кристаллов измерялся с помощью ФЭУ Philips XP 2020, величина световыхода выражена в фотонах на МэВ- фэ/МэВ. Оптическое пропускание до и после облучения измерялось на спектрофотометре Varian Cary 1E.

Как видно из полученных данных, с увеличением концентрации La и Y от 0 до 100 ppm радиационно наведенное оптическое поглощение (рис. 3) и разница световыхода до и после облучения (таблица) уменьшаются.

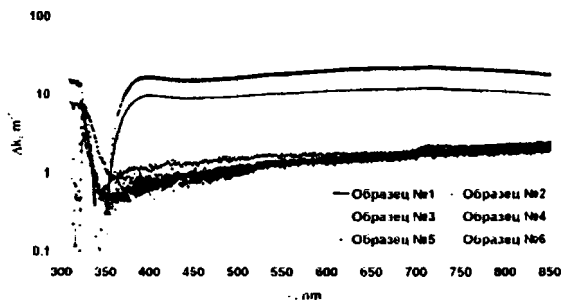


Рис. 3 Спектры наведенного оптического поглощения для шести кристаллов PWO с различными уровнями легирования после облучения дозой 100 крад.

Таблица

Данные по световыходу для 6 кристаллов вольфрамата свинца с различными уровнями легирования.

Номер образца п/п	Концентрация La и Y, ppm	Световыход до облучения, фэ/МэВ	Световыход после облучения (20 крад), фэ/МэВ	Изменение световыхода, фэ/МэВ
1	0	28.5	15.7	-12.8
2	0	31.0	12.5	-18.4
3	50	27.3	27.2	-0.1
4	70	23.9	23.8	-0.1
5	70	22.5	21.3	-1.2
6	100	29.1	28.6	-0.5

Заключение

Активация кристаллов вольфрамата свинца ионами La и Y на уровне 100 ppm позволяет добиться значительного увеличения радиационной стойкости по сравнению с неактивированными кристаллами. При этом однородность сцинтилля-

ционных свойств кристалла изменяется незначительно в объеме полноразмерного элемента при уровне легирования 50-100 ppm.

Список литературы

1. Kroger F. A. Some Aspects of the Luminescence of Solids. Elsevier Publ. Co. Amsterdam; New York, 1948.
2. W. van Loo // Phys. Stat. Sol. - 1975. - № 28. - P.227.
3. CMS. The Electromagnetic Calorimeter Technical Design Report. // Ed. Pauss. F. CERN/LHCC 97-33. CMS TDR 4. Geneva, Switzerland. 15 December 1997.
4. The Panda Experiment at GSI [Electronic resource]. Mode of access: http://www.gsi.de/zukunftsprojekt/experimente/hesr-panda/index_e.html
5. Borisevich A., Fedorov A., Hofstaetter A. et al. // SCINT 2003, Proceedings of the 7th International Conference on Inorganic Scintillators and their Use in Scientific and In-

- dustrial Applications, Valencia, Spain, 8-12 September, 2003. - P.101.
6. Коржик М. В. Физика сцинтилляторов на основе кислородных монокристаллов. Минск.: БГУ, 2003. С.113.
7. Kobayashi M., Ishii M., Usuki Y. and Yahagiet H. // Nucl. Inst. Methods. - 1993. - V. A333. - P.429.
8. Baryshevsky V.G., Korzhik M.V., Moroz V.I. et al. // Nucl. Inst. Methods. - 1992. - V. A322. - P.231.
9. Lecoq P., Dafinei L., Auffray E. et al., Lead tungstate scintillators for LHC e.m. calorimetry. CMS TN/94-308. 1994.
10. Коржик М. В. Физика сцинтилляторов на основе кислородных монокристаллов. Минск.: БГУ, 2003. С.204.
11. Annenkov A.N., Borisevich A.E., Drobychev G.Yu. et al. // Phys. Stat. Sol. (a). - 2002. -V. 191. - № 1. - P.277.

THE RADIATION HARDNESS OF THE LEAD TUNGSTATE SCINTILLATION CRYSTALS

G.Drobychev, A.Borisevich, V.Dormenev, M.Korzhik, O.Missevitch, A.Fedorov.
Institute for Nuclear Problems, 11 Bobruiskaya str., Minsk 220050,
tel. 200 85 15 (fax. 226 51 24)

Lead tungstate scintillation crystals (PbWO₄, PWO) are widely used in experimental high energy physics. LHC Project (CERN, Geneva, Switzerland) calorimeter will consist of about 84000 PWO crystals with dimension close to (21.4×22)×230×(27.3×27.6) mm³. More than 10000 scintillation crystals of such type are considering to construct electromagnetic calorimeter of PANDA collaboration (GSI, Darmstadt, Germany). Scintillation elements made of lead tungstate single crystal are colourless and transparent in the visible spectrum range. Scintillation with maximum of emission 420 nm is rather fast, more than 97% of light is emitted in 100 ns. Light yield of samples with volume of 1cm³ varies from 41 to 66 phe/MeV in the temperature range 296-258° K. Depending on technological parameters, light yield of full size samples with length L≥20 cm changes from 10 to 20 phe/MeV at 293° K. A possibility to decrease point structure defect concentration in the crystal is its doping with Y and La. The doping suppresses an appearance of oxygen and cation vacancies in crystal, though optical absorption of PWO crystals still changes in strong radiation fields. Some experimental results of the undoped and La, Y doped lead tungstate crystals radiation hardness are described in this report.

ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В СИНТЕТИЧЕСКОМ АЛМАЗЕ

А.Г.Дутов¹⁾, В.Б.Шипило¹⁾, В.А.Комар¹⁾, И.И.Азарко²⁾, Е.И.Козлова²⁾, Н.В.Шипило¹⁾

¹⁾Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Б, ул.П.Бровки, 17, Минск 220072

²⁾Физический факультет, БГУ, пр. Ф.Скорины 4, Минск 220050

Методом ЭПР определена концентрация дефектов P1 и Ni в кристаллах алмазов, полученных методом спонтанного синтеза при различных температурах до и после нейтронного облучения. Показано, что эти дефекты могут образовываться при изомерных замещениях и служить своего рода индикатором термодинамических параметров синтеза.

Введение

Судя по литературе, например по обзору [1], проблема изоморфных замещений в алмазе (в т.ч. природном) не рассматривалась. Это несколько странно, поскольку если исходить из общих законов изоморфизма - неизменность координационных чисел, близость атомных (ионных) радиусов, незначительные изменения энергетических характеристик процесса замещения и др. - замена собственных атомов примесными в результате синтеза (роста) кристаллов могла бы дать дополнительные сведения о механизмах их возникновения и роста.

Если же использовать результаты радиационного воздействия на кристаллы, например нейтронного облучения, то можно с большой уверенностью выделить обратимые структурные дефекты (возможно и определить их строение), замещаемые примесными атомами. Подобный эксперимент был проведен с кристаллами, синтезированными в системе Mn-Ni-C в широком температурном интервале в течение времени от 20 до 240 с. Полученные образцы облучались нейтронами спектра деления на реакторе постоянной мощности до доз $(1-2) \times 10^6$ Гр.

Основная часть

В синтетическом алмазе, по данным ЭПР, только атомы азота и никеля встраиваются в кристаллическую решетку в наибольшей концентрации. Относительно азота можно утверждать, что он удовлетворяет всем перечисленным выше требованиям, чтобы быть отнесенным к изоморфному элементу углерода в алмазе.

Атом никеля, на основании имеющихся данных [2], нельзя а priori отнести к изоморфным элементам не только из-за очень большой (больше 15 % от меньшего значения) разницы в орбитальных радиусах, но и на основании его химических свойств (наиболее характерная валентность 2⁺). Его плотная кубическая структура в металлическом состоянии также может быть объяснена сохранением ионом Ni²⁺ устойчивой конфигурации d⁶s², то есть переходом в свободное состояние двух d-электронов, сферической симметрии ионов Ni²⁺ с внешними s-электронами и отсутствием перекрытий d-оболочек [3].

Таким образом, по литературным данным атом никеля имеет орбитальный радиус 1,139 а.е. и превышает более чем в 2 раза орбитальный радиус углерода в тетраэдрическом окружении. Значит, он не может замещать углерод в решетке алмаза.

Тем не менее, дефекты Ni в алмазе известны. Здесь возможны два предположения, которые пока не могут быть доказаны.

Первое касается дефектного строения кристаллической решетки алмаза, а именно предполагаем, что графитоподобный дефект, т.е. три атома углерода на расстояниях 1,42 Å и один на расстоянии 3,35 или 3,40 Å [4], сохраняется в алмазе при мартенситных переходах графит-алмаз. В этом случае состояние такого атома углерода вероятнее всего соответствует 2s¹2p²3s¹. По мнению ряда исследователей, это основной механизм образования алмазной фазы из углерода [5]. В этом случае никель в состоянии d⁶s² может заместить дальний атом углерода и встроиться в решетку алмаза, правда, с сохранением структурного дефекта. Поскольку содержание таких крупных дефектов в достаточно совершенной алмазной решетке должно быть малым, ожидаемая концентрация Ni также невысока.

Второе предположение относится к никелю. Можно полагать, что в атоме никеля в алмазной решетке образуются гибридные тетраэдрические связи 3d³4s¹, в 1,5 раза более прочные, чем sp³ [6]. В этом состоянии орбитальный размер атома никеля будет близок к углеродному из-за достаточно сильного приближения d-орбит к ядру по отношению к s-электронам.

Т.о. атом никеля в принципе может быть изоморфным углероду в алмазной решетке. И это наблюдается экспериментально в виде дефектов Ni. Вероятно, что более длительное высокотемпературное (в сочетании с ионизирующим) воздействие на природные кристаллы приводит к уничтожению подобных никелю дефектов [7].

На рис.1 показано изменение концентрации дефектов Ni в кристаллах алмаза зернистостью 80/63, полученных при температуре T₁ – кривая 1, и T₃ – кривая 2, (T₃>T₁). Выход кристаллов этой фракции был самым большим в партии.

На рис.2 показано аналогичное изменение дефектов P1 (узельного азота). Необходимо отметить, что в любом случае орбитальный радиус азота меньше, чем у никеля.

Из основного закона изоморфизма следует, что изовалентная замена крупного атома (углерода) более мелким (азотом) энергетически выгодна и ведет к увеличению энергии решетки, энергии связи и, в конечном итоге, к повышению устойчивости решетки. Противоположно азоту действует никель, при замене углерода которым алмазная решетка становится более неустойчивой, в частности, прочность кристаллов понижается [8], кристаллы становятся менее термостойкими.

Значит, распределения P1 и Ni в кристаллах в различные моменты синтеза отражают изменение локальных температур синтеза кристаллов различного размера в эти моменты (но не среднюю температуру шихты). Т.о., структурные дефекты P1 и Ni в кристаллической решетке алмаза являются своеобразными индикаторами, с помощью которых возможно определение локальных термодинамических условий синтеза. Например,

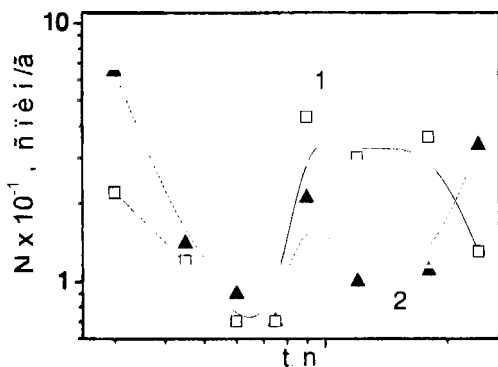


Рис.1 Концентрация дефектов Ni- в зависимости от времени синтеза для кристаллов зернистости 80/63, синтезированных при T₁ (1) и T₃ (2)

по данным рисунка 1, 2, температура в инкубационный период (30-40 с) роста кристаллов была низкой, синтезированные образцы характеризуются повышенным содержанием Ni и небольшим количеством ПЦ P1. Затем наблюдается скачкообразный рост температуры, что приводит к синтезу кристаллов в течение 45 - 75 с с меньшей концентрацией парамагнитного никеля и повышенной концентрацией ПЦ P1. Далее наблюдается падение локальных температур в образцах, синтезированных до 125 с, что приводит к росту никеля и падению P1. Для кристаллов, выращенных за 75 с, практически весь азот из графита перешел в расплав, который образовался в момент времени > 45 с, поэтому в относительно крупных (>100 мкм) кристаллах концентрация P1 асимптотически приближается к значению порядка $6 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

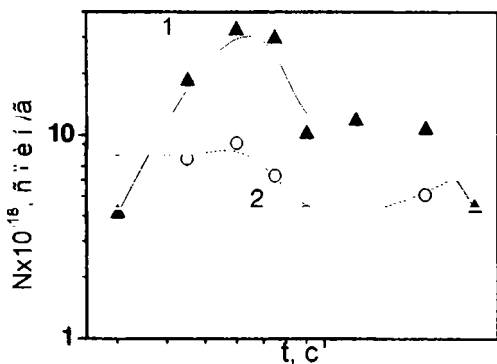


Рис.2 Концентрация дефектов P1 в зависимости от времени синтеза для кристаллов зернистостью 80/63, синтезированных при температуре T₁ (1) и T₃ (2)

Радиационное изменение концентраций (ΔN – разность концентраций Ni или ПЦ P1 в одних и тех же образцах до и после облучения), приведенное на рис. 3 полностью согласуется с показанными на рис. 1 и 2 распределениями исходных парамагнитных центров. Кроме этого, наблюдается стремление $\Delta N_{Ni}/N_{Ni}$ и $\Delta N_{P1}/N_{P1}$ к нулю при $t > 150$ с свидетельствует о формировании в кристаллах стабильных, незанятых позиций для

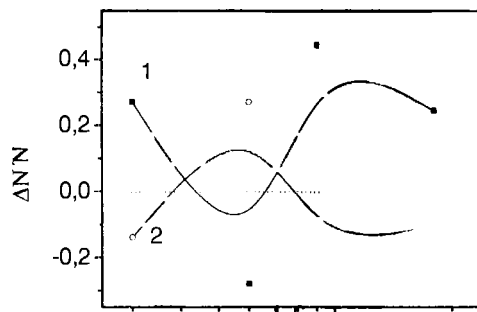


Рис.3 Относительное изменение концентрации Ni (1) и P1 (2) в результате нейтронного облучения в кристаллах зернистостью 80/63, синтезированных при температуре T₃ в зависимости от времени синтеза кристаллов

Ni (если принять первое предположение относительно его изоморфизма), или о достаточно эффективном возбуждении электронов никеля в алмазной решетке, и образовании гибридных орбиталей d's – согласно второму предположению.

Заключение

Исходя из гипотезы об изоморфных замещениях углерода в алмазной решетке азотом и никелем, предложено объяснение экспериментальных зависимостей концентраций дефектов P1 и Ni от времени синтеза, размеров кристаллов и локальных термодинамических условий. При этом дефекты P1 и Ni могут быть использованы в качестве своеобразных индикаторов. Радиационные изменения концентрации этих дефектов свидетельствуют о существенном улучшении структуры кристаллов после 200 с синтеза.

Список литературы

1. Davies G. (Ed), Properties and growth of diamond, 1994, 153 p.
2. Лебедев В.И. // Вестник Ленинградского Университета. – 1967. - № 6. - С.43.
3. В.К.Григорович. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. М.: Наука, 1966. 227 с.
4. Лебедев В.И. // Кристаллография. – 1972. т. 17, - вып. 1. - С.47.
5. Шипило В.Б., Дутов А.Г., Комар В.А., Шипило Н.В., Азарко И.И. // Неорганические материалы. – 2004. - т. 40. - № 1. - С.1317.
6. Плочкин В.В., Кисловский Л.Д.. К вопросу о механизме конденсации и структуре жидкости. Сб. Рост кристаллов. М., Наука, 1974, т.10, с. 26-33.
7. Физические свойства алмаза. Справочник, Киев, Н.Д., 1987, с.126.
8. Отчет ФФИ РБ №Ф00-026 от 01.04.2001, 2003. 33 с.

ISOMORPHIC SUBSTITUTIONS IN SYNTHETIC DIAMONDA.G.Dutov¹⁾, V.B.Shipilo¹⁾, V.A.Komar¹⁾, I.I.Azarko²⁾, E.I.Kozlova²⁾, N.V.Shipilo²⁾¹⁾*Institute of Solid State and Semiconductor Physics of National Academy of Sciences of Belarus,
P. Brovka str., 17, 220072 Minsk, Belarus*²⁾*Belarusian State University, F. Skonna Avenue, 4, 220050 Minsk, Belarus*

EPR method was used to determine the concentration of P1 and Ni⁻ defects in the diamond crystals obtained by spontaneous synthesis at different temperatures before and after the neutron irradiation. It is shown that these defects may be formed by isomorphic substitutions and may serve in a way of indicators of the synthesis thermodynamic parameters.

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПОЛИМЕРАХ, ОБЛУЧЕННЫХ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ

Г.С.Жданов¹⁾, Т.А.Красавина¹⁾, А.И.Виленский²⁾

¹⁾Государственный научный центр «Физико-энергетический институт им. А.И.Лейпунского», 249033, г. Обнинск Калужской обл., пл. Бондаренко, 1, Е – mail: zhdanov@ippe.ru
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 117333, Москва, Ленинский проспект, 59

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ИК-спектроскопии и радиотермолюминесценции (РТЛ) изучены радиационные изменения в облученных тяжелыми ионами (с энергией ~ 1 МэВ/нуклон) пленках полиэтилентерефталата (ПЭТ) и политетрафторэтилена (ПТФЭ). Тяжелые ионы при прохождении через полимер вызывают дополнительную ориентацию полимерных цепей. В ПЭТ это проявляется в изменении дихроичного отношения полосы 875 см⁻¹. В ПТФЭ меняется форма линии ЭПР пероксидных макрорадикалов и появляются новые максимумы на кривой РТЛ. Взаимное влияние треков при флюенсе ионов ~ 10⁹ см⁻² указывает на существование дальнедействующего механизма передачи поглощенной энергии.

Введение

В последнее время интерес исследователей к изучению взаимодействия ускоренных тяжелых ионов с полимерными материалами значительно возрос. Это, прежде всего, обусловлено развитием современных ионно-лучевых и ядерно-химических технологий, в частности, ионной литографии, трековых мембран и детекторов. К настоящему времени достаточно хорошо изучена первичная стадия деградации энергии ускоренных ионов и конечная стадия процесса – визуализация латентных треков. Основное внимание уделено созданию феноменологических моделей формирования трека. Были сформулированы критерии образования трека, согласно которым выбранный параметр, характеризующий процесс воздействия тяжелого иона на среду, превосходит некоторую критическую величину. В качестве таких параметров были апробированы такие характеристики как ЛПЭ, первичная ионизация, ограниченные потери энергии и др. С помощью феноменологических моделей удалось объяснить ряд наблюдаемых закономерностей. Вместе с тем, существуют экспериментальные данные, объяснить которые в рамках феноменологических моделей не представляется возможным. Практически не изучена промежуточная стадия, а именно образование и реакции промежуточных активных частиц, которые могут оказывать существенное влияние на формирование и эволюцию латентного трека. В связи с этим нами начаты систематические исследования по изучению физико-химических процессов, протекающих в латентных треках методами ЭПР, РТЛ, УФ - и ИК - спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и др.

Методика эксперимента.

Использовали тонкие пленки, толщиной ~ 10 – 20 мкм следующих полимеров:
- полипропилен (ПП);
- полиэтилентерефталат (ПЭТФ);
- политетрафторэтилен (ПТФЭ);
- фторводородсодержащие полимеры и сополимеры (Ф -2, Ф -2М, Ф -4МБ).

Пленки, облученные ионами аргона, ксенона, криптона, кобальта с энергией ~ 1 МэВ/нуклон. Облучение α -частицами γ - лучами ⁶⁰Со проводи-

ли в вакууме и на воздухе. Флюенс меняли в диапазоне 10⁴ – 10¹¹ см⁻². В качестве методов исследования использовали ЭПР, РТЛ, УФ - и ИК - спектроскопию, метод диэлектрических потерь и электропроводности, рентгеноструктурный анализ и сорбционно-диффузионный метод.

Результаты и их обсуждение

Политетрафторэтилен (ПТФЭ)

Концентрация пероксидных макрорадикалов растет линейно с увеличением флюенса облучения ионов ксенона до ~ 10⁹ см⁻². При больших значениях флюенса рост концентрации макрорадикалов замедляется и далее запределивается. При флюенсах > 10¹⁰ образцы теряют механическую прочность и разрушаются. Форма спектра ЭПР пероксидных макрорадикалов зависит от типа излучения. После облучения тяжелыми ионами наблюдается более сильная анизотропия спектров ЭПР в магнитном поле, чем при γ - облучении. Параметр анизотропии существенным образом зависит от угла падения пучка ионов к поверхности пленки. Предварительное облучение ПТФЭ ионами ксенона существенным образом изменяет форму кривых РТЛ.

С увеличением флюенса ионов происходит перераспределение и сдвиг максимумов, а также появление новых пиков на кривой РТЛ, не регистрируемых ранее в γ - облученных образцах ПТФЭ (рис. 1). Светосумма РТЛ медленно снижается с ростом флюенса до 10⁹ см⁻². Однако при увеличении флюенса величина её резко возрастает. В образцах ПТФЭ, облученных ионами аргона и ксенона, начиная с флюенса ~ 10⁹ см⁻², происходит резкое снижение интенсивности полос, отнесенных к аморфной фазе и наоборот, происходит возрастание интенсивностей полос отнесенных к кристаллической фазе. Запределивание концентрации макрорадикалов свидетельствует о перекрывании части латентных треков тяжелых ионов уже при флюенсах ~ 10⁹ см⁻². Под действием тяжелых ионов происходит ориентация фрагментов полимерных цепей. Дополнительная ориентация происходит как вдоль оси вытяжки полимерной пленки, так и вдоль траектории движения тяжелого иона. Используя макрорадикалы, как своеобразные «зонды», метод ЭПР позволяет

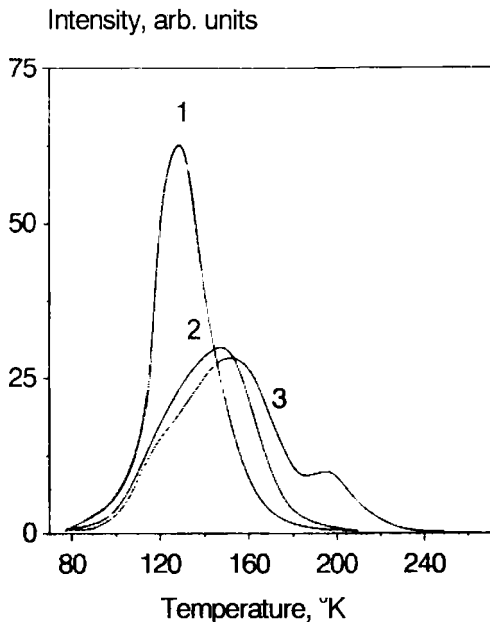


Рис. 1. Кривые РТЛ пленки ПТФЭ
1 – исходная;
2 – флюенс облучения $1,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ (Xe);
3 – флюенс облучения $8,1 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ (Xe).

получать уникальную информацию о протекании физико-химических процессов и структурных изменениях в треке и околотрековом пространстве, которую другими методами получить практически невозможно. На основании данных, полученных методом РТЛ ИК-спектроскопии, можно заключить, что при флюенсах больших либо равных $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$ в ПТФЭ происходят существенные структурные изменения. Резкое изменение ряда характеристик ПТФЭ обусловлено перекрытием околотрековых областей полимера.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)

Низкотемпературный радиационно-химический выход парамагнитных центров резко возрастает в образцах ПЭТФ, предварительно облученных ионами ксенона, начиная с флюенса $> 10^9 \text{ см}^{-2}$ (рис. 2).

Предварительное облучение ионами ксенона слабо влияет на форму кривой РТЛ. Светосумма РТЛ существенным образом зависит от флюенса ионов. Так действие ионов ксенона до флюенса $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$ не вызывает существенных изменений в величине светосуммы РТЛ. При более высоких значениях флюенса происходит резкое снижение величины светосуммы РТЛ. В оптических спектрах с увеличением флюенса ионов наблюдается возрастание оптической плотности с $\lambda_{\text{max}} = 330 \text{ нм}$. Облучение ПЭТФ ускоренными ионами аргона до флюенса $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$ приводит к возрастанию метиленовых групп в транс-конформации и уменьшению метиленовых групп в гаус-конформации. При более высоких значениях это отношение резко падает. Аналогичная зависимость наблюдается для дихроичного отношения полосы поглощения 875 см^{-1} . Увеличение выхода парамагнитных

центров при 77° K в образцах ПЭТФ, предварительно облученных ионами ксенона, по сравнению с исходным полимером, связано со структурными изменениями в объеме полимера, значительно превышающем суммарный объем латентных треков. Антибатное поведение светосуммы РТЛ и оптического поглощения от флюенса ионов указывает на единую природу центров, ответственных за эти процессы. Такими центрами в ПЭТФ являются сопряженные структуры. Переход под действием тяжелых ионов ионов метиленовой группы из гаус- в транс-форму свидетельствует о дополнительном упорядочении полимерных цепей. Резкое изменение ряда свойств ПЭТФ при флюенсах больших либо равных $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$ указывает на перекрытие околотрековых областей полимера.

Рентгенографическое определение структурных характеристик

Определяли эффективный размер кристаллитов, степень кристалличности, степень разориентации, равную $K = I^{(hkl)}/I^{(001)}$, где $I^{(hkl)}$ – интенсивности дифракционных линий при положении главной оси ориентации пленочного образца соответственно, перпендикулярно и параллельно экваториальной плоскости дифрактометра. По 9-ти кратной записи была определена статистическая ошибка измерения как в случае больших ($I^{(h)}$), так и меньших ($I^{(h)}$) интенсивностей. Исходная пленка Ф - 4 МБ имеет значительные отличия в структурных параметрах от пленки Ф - 4: меньшие эффективные размеры кристаллитов (22,8 нм

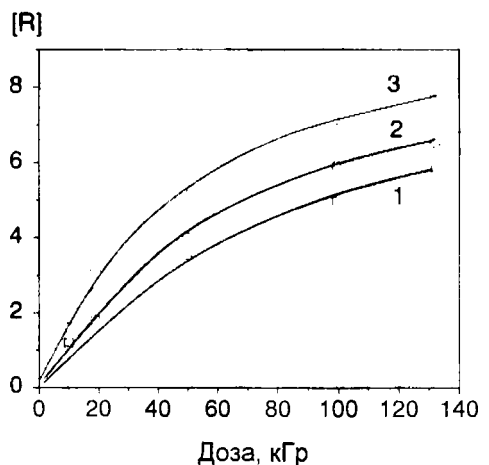


Рис. 2. Изменение концентрации радикалов при увеличении дозы γ -облучения пленки ПЭТФ
1 – исходная пленка;
2 – флюенс облучения $2 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ (Xe);
3 – флюенс облучения $2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ (Xe).

вместо 31,6) и степень кристалличности (64 % и 81 %), увеличенное межплоскостное расстояние d_{100} (4,97 Å и 4,91 Å). Вероятно это связано с разрушающим действием на решетку ПТФЭ гексафторпропилена в составе Ф - 4МБ. Кроме того, кристаллиты Ф - 4МБ менее ориентированы чем в Ф - 4 (1,7 против $K = 5,0$). Размеры кристаллитов и межплоскостные расстояния для данных материалов от облучения не изменяется (в пределах

Таблица

Полимер	L, А	α , %	K, отн. ед.
Ф -4 исх.	316	80,7	5,04
Ф -4, γ	316	93,8	5,14
Ф -4, ^{129}Xe	313	81,8	6,04
Ф -4МБ исх.	228	64,3	1,67
Ф -4МБ, γ	227	60,5	1,64
Ф -4МБ, ^{59}Co	230	61,2	1,96
L – эффективный размер кристаллитов α – степень кристалличности K – индекс разориентации			

ошибки измерения). Однако степень кристалличности Ф - 4 при γ – облучении значительно возрастает с 81 до 94 % (при облучении ^{129}Xe не меняется).

Как следует из данных таблицы, ориентация кристаллитов в случае γ - облучения обоих материалов не меняется. Однако сравнивая статистическую ошибку однократного измерения индекса K ($\Delta K \sim 15\%$) и вариационный размах K для об-

разцов Ф - 4 и Ф - 4МБ, облученных ионами, видно, что различие значительно превышает статистический. Иными словами, под действием тяжелых ионов наблюдается слабая разориентация кристаллитов в исследуемых полимерах.

Заключение

Резкое изменение различных характеристик исследованных полимеров при флюенсе ионов $\sim (2 + 5) \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ позволяет рассматривать это значение флюенса как критическое значение, при котором происходит перекрывание околотрековых областей, подвергнутых действию тяжелых ионов. При облучении полимеров таким флюенсом ионов, как правило, происходит изменение характера поведения того или иного свойства полимера. В ряде случаев это изменение носит противоположный характер, как например, изменение кристалличности ПТФЭ, ориентационный эффект ПЭТФ. Следует заметить, что характер изменения свойств слабо зависит от массы иона. Величина эффекта примерно одинакова для ионов ксенона и аргона. Такой характер поведения свойств полимера позволяет думать, что протекающие процессы деградации полимера в перекрывающихся околотрековых областях имеют ярко выраженный неаддитивный характер.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 05-02-08130 – офи – э), РФФИ и Администрации г. Обнинска (грант № 05-03-96717).

STRUCTURAL CHANGES IN POLYMERS IRRADIATED BY ACCELERATED HEAVY IONS

G.S.Zhdanov¹⁾, T.A.Krasavina¹⁾, A.I.Vilenski²⁾

¹⁾The State Scientific Center of Russian Federation «Institute for Physics and Power Engineering name after Acad. A.I.Leipunsky», 249033, sq. Bondarenko, 1, Obninsk, Russia, tel. / fax (7-08439-) 9-80-32, e-mail zhdanov@ippe.obninsk.ru

²⁾Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Radiation induced changes in thin polymeric films were studied by means of electron spin resonance (ESP), infrared spectroscopy and radiothermoluminescence (RTL) measurements. Polyethylenterephthalate (PET) and polytetrafluoroethylen (PTFE) films were irradiated by accelerated heavy ions with the energy of ca. 1 MeV/u. It was found that heavy ion passage through polymer may result in additional orientation of polymeric chain segments. In PET this phenomenon leads to increasing dichroic ratio in the 875 cm^{-1} absorption band. The increase of chain segments orientation in the vicinity of latent tracs in PTFE was detected by the shape of the ESR spectrum of peroxide radicals. New relaxation maxima detectable by RTL technique appeared in PTFE after the irradiation with relatively low fluences of heavy ions. The mutual influence of tracs was observed ion flux at $> 10^9 \text{ cm}^{-2}$ which shows that there exist some mechanisms of long-distance energy transfer.

К ВОПРОСУ О ФОРМИРОВАНИИ МОДУЛИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ В БЕРИЛЛИЕВОЙ БРОНЗЕ ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

С.И.Жукова, Н.И.Поляк, В.М.Анищук

Белгосуниверситет, пр. Независимости, 4, 220050, Минск, тел. 226-57-00,
e-mail: Zhukova@bsu.by

Проведены электронно-микроскопические исследования структуры и фазового состава бериллиевой бронзы, имплантированной на зонной стадии старения ионами криптона с энергией 245 МэВ до доз $6 \cdot 10^{13}$ и 10^{14} см⁻². Наблюдаемое формирование модулированной структуры обсуждается с точки зрения возникновения касательных напряжений в матрице сплава в результате радиационно-стимулированного выделения когерентной γ' -фазы.

Введение

Образование модулированной структуры в стареющих сплавах существенно влияет на изменение их физико-механических свойств. Отмечается значительное упрочнение сплавов, изменение электрических и магнитных характеристик. Многие сплавы с модулированной структурой нашли широкое промышленное применение. Несомненный интерес представляет вопрос о радиационной устойчивости структуры стареющих сплавов, поскольку многие из конструкционных материалов относятся к дисперсионно твердеющим. Однако литературных данных явно недостаточно для выявления основных закономерностей влияния облучения на структурно-фазовое состояние стареющих сплавов с модулированной структурой (МС). В настоящей работе рассматривается вопрос о возможности формирования МС в бериллиевой бронзе под действием высокоэнергетической ионной имплантации.

Основная часть

Проведены электронно-микроскопические исследования структуры и фазового состава бериллиевой бронзы БрБ2 (сплав на основе меди с 2 вес.% бериллия), имплантированной на зонной стадии старения ионами криптона с энергией 245 МэВ до доз $6 \cdot 10^{13}$ и 10^{14} см⁻². Методика эксперимента описана в [1].

Как показано в [1], в исходном состоянии в сплаве, состаренном при $T=473$ К в течение 1 часа после закалки, наблюдается структура типа "твид". На картинах микродифракции (КМД) вдоль направлений $\langle 001 \rangle$ присутствуют тонкие сплошные штрихи, являющиеся результатом диффузного рассеяния электронов на тонких (1-2 атомных слоя) пластинчатых выделениях – когерентных по плоскостям $\{001\}$ матрицы сплава зон Гинье-Престона (зоны Г-П). Аналогичные эффекты наблюдали авторы [2] при исследовании структуры бериллиевой бронзы, состаренной при $T=373$ К в течение 97,5 ч.

Для имплантированного до доз $6 \cdot 10^{13}$ и 10^{14} Кг⁺/см² сплава наблюдается образование периодического расположения концентрационных неоднородностей вдоль определенных кристаллографических направлений, т.е. образование МС. На рис.1 представлены светлопольное изображение структуры и соответствующая КМД сплава, имплантированного флюенсом $6 \cdot 10^{13}$ Кг⁺/см² [1].

На КМД присутствуют сверхструктурные рефлексы (рис.1,б). Интерпретация КМД (рис.1,в) показывает, что эти рефлексы принадлежат γ' -фазе, имеющей объемноцентрированную тетрагональную решетку с моноклинным искажением ("ОЦ-моноклинная" решетка с параметрами $a=b=2,54$ Å, $c=3,24$ Å, $\beta=85$ 25' [3]. Состав γ' -фазы соответствует составу равновесной γ -фазы CuBe.

Из рис.1,в видно, что направление $[111]_{\alpha}$ и $[011]_{\gamma'}$ совпадают, а между $\langle 110 \rangle_{\alpha}$ и $\langle 100 \rangle_{\gamma'}$ угол несоответствия составляет $\sim 4^{\circ}$. Таким образом, высокоэнергетическая ионная имплантация стимулирует процессы старения в бронзе с выделением

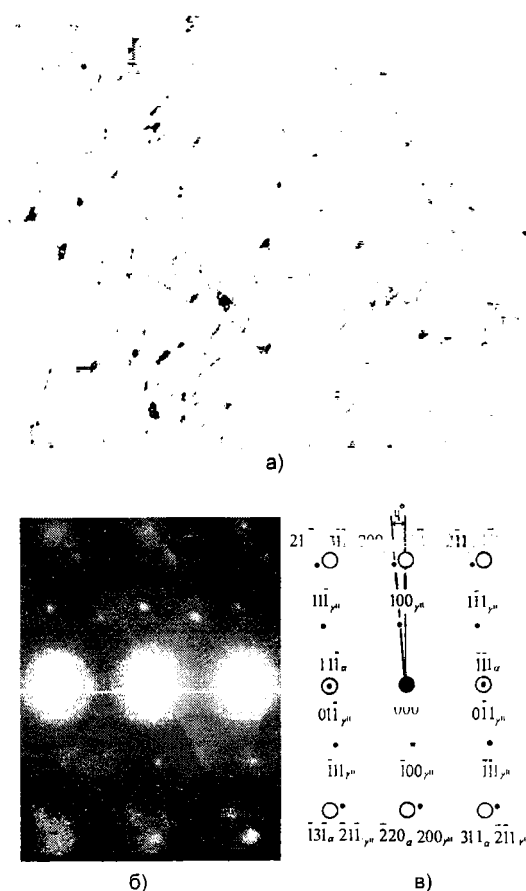


Рис.1. Светлопольное изображение (а), КМД (б), интерпретация КМД (в) бериллиевой бронзы после имплантации $6 \cdot 10^{13}$ Кг⁺/см² (○ - α -фаза, ● - γ' -фаза). Ось зоны $[112]$.

γ'' -фазы. По мере возрастания дозы до 10^7 Кг⁺/см² интенсивность экстрарефлексов возрастает вследствие увеличения объемной доли γ'' -фазы в сплаве и большей степени упорядоченности ее решетки. Эти выделения образуют концентрационные полосы, вытянутые вдоль направлений $[131]_a$ и $[111]_a$ (рис.1,а).

Формирование МС характерно для стареющих сплавов, матрица которых обладает упругой анизотропией. Кроме того, образование МС происходит на стадии коагуляции когерентных выделений второй фазы с достаточно большим объемным несоответствием кристаллических решеток выделения и матрицы сплава. Значения упругих постоянных для меди при комнатной температуре соответственно равны [4]: $c_{11}=1,684 \cdot 10^{12}$; $c_{12}=1,214 \cdot 10^{12}$; $c_{44}=0,754 \cdot 10^{12}$ дн/см². Фактор анизотропии $A=2c_{44}/(c_{11}-c_{12})=3,21$ значительно превышает единицу (в изотропном кристалле $2c_{44}=c_{11}-c_{12}$ и $A=1$). Объемное несоответствие кристаллических решеток α - и γ'' -фаз также велико и составляет 10,25 % [3]. Таким образом, оба основных условия, необходимых для формирования МС при старении бериллиевой бронзы, выполнены.

Фаза γ'' когерентна матрице по плоскостям $\{001\}_a$, причем вдоль a и b сопряжение их решеток полное, а вдоль c оно может быть лишь частичным, либо отсутствовать в связи с моноклинным искажением решетки γ'' -фазы. Поскольку форма γ'' -выделений пластинчатая и толщина их составляет несколько десятков ангстрем, можно считать, что между пластинами выделений матрица испытывает деформации растяжения по направлениям $\langle 001 \rangle$, перпендикулярным пластинам. В таком случае в матрице должны возникать касательные напряжения τ , величина которых в различных плоскостях и направлениях может быть определена с помощью ориентационного фактора Шмида: $\tau = \tau_0 \cos \varphi \cos \lambda$. Здесь τ_0 – нормальные напряжения в направлениях $\langle 001 \rangle$, φ – угол между плоскостями α -решетки $\{hkl\}$ и $\{001\}$, λ – угол между направлениями $\langle 001 \rangle$ и $\langle rst \rangle$, $\cos \varphi \cos \lambda$ – фактор Шмида.

В нашем случае плоскость изображения при электронномикроскопических исследованиях была параллельна $(112)_a$ (рис.1,а), так что φ – угол между (112) и $\{001\}$ и λ – угол между $\langle 001 \rangle$ и $\langle rst \rangle$, лежащими в плоскости (112) .

Рассчитанные значения фактора Шмида приведены в таблице.

Таблица
Значения фактора Шмида в плоскости $(112)_a$ для различных направлений $\langle rst \rangle$ при когерентном сопряжении γ'' - выделений по $\{100\}_a$

100		010		001	
rst	$\cos \varphi \cos \lambda$	rst	$\cos \varphi \cos \lambda$	rst	$\cos \varphi \cos \lambda$
110	0,288	110	0,288	110	0
111	0,236	111	0,236	110	0
201	0,365	021	0,365	111	0,471
021	0	311	0,123	021	0,365
311	0,369	131	0,369	201	0,365
131	0,123			131	0,246
				311	0,246

Максимальные касательные напряжения в плоскости $(112)_a$ развиваются в направлениях $[311]_a$,

$[131]$ и $[111]$ для различных плоскостей когерентного сопряжения $\{001\}$ выделений γ'' -фазы и матрицы сплава. Эти компоненты напряжений оказывают влияние на диффузионный поток атомов бериллия, в результате чего рост зародышей γ'' -фазы приобретает направленный характер. Свободные атомы бериллия в имплантированном слое образуются за счет радиационно-индуцированного растворения зон Г-П и менее "выгодно" расположенных частиц γ'' -фазы.

Заключение

- Впервые продемонстрирована возможность создания модулированной структуры в стареющем сплаве при высокоэнергетической ионной имплантации.
- Формирование МС в бериллиевой бронзе, имплантированной на зонной стадии старения высокоэнергетическими ионами криптона, обусловлено радиационно-стимулированными процессами старения с выделением метастабильной когерентной γ'' -фазы.

Литература

1. Анищик В.М., Жукова С.И., Поляк Н.И., Васильева Л.А. // Доклады НАН Беларуси.-2005.-Т.49.-№4.-С.60.
2. Philips V.A., Tanner L.E. // Acta.Met.-1973.-№4.-P.441.
3. Geisler A.N., Vallery J.H., Steigert F.E. // J.Metals.-1952.-№4.-P.307.
4. Келли А., Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах. М.: Мир, 1974. 496 с.

ON THE FORMATION OF MODULATED STRUCTURE IN BERYLLIUM BRONZE UNDER HIGH ENERGY ION IMPLANTATION

S.I.Zhukova, N.I.Poliak, V.M.Anishchik
Belarussian State University, 4, Nezavisimost Ave., 220050, Minsk,
men.226-57-00, e-mail: Zhukova@bsu.by

Electron microscopic studies of the structure and phase composition of beryllium bronze implanted with 245 MeV Kr-ions up to $6 \cdot 10^{13}$ и 10^{14} cm⁻² fluences at zone aging stage have been made. The observed formation of the modulated structure is discussed in terms of the emergence of tangential stresses in the alloy matrix as a result of radiation induced precipitation of γ'' -coherent phase.

ОСОБЕННОСТИ ДВУХСТУПЕНЧАТОГО ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА БЕРИЛЛИЕВОЙ БРОНЗЫ, ИМПЛАНТИРОВАННОЙ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ КРИПТОНА

С.И. Жукова, А.В. Трушко, Н.И. Поляк

Белгосуниверситет, пр. Независимости, 4, 220050, Минск, тел. 226-57-00,
e-mail: Zhukova @ bsu.by

Исследовано изменение микротвердости, физического уширения дифракционных линий и параметра кристаллической решетки α -твердого раствора бериллиевой бронзы БрБ2 при повторном пострадиационном изотермическом отжиге. Обсуждается кинетика старения сплава при двухступенчатом отжиге с промежуточной имплантацией ионов криптона с энергией 245 МэВ.

Введение

В предыдущих работах [1, 2] при исследовании влияния высокоэнергетической имплантации ионов криптона на изменение микротвердости, фазового состава и тонкой структуры бериллиевой бронзы БрБ2 показано, что облучение сплава на стадии зонного старения сопровождается изменением его структурно-фазового состояния и, соответственно, механических свойств. Электронномикроскопические исследования показали, что при имплантации в интервале доз $10^{13} \dots 10^{14}$ $\text{Kr}^+/\text{см}^2$ происходит растворение зон Гинье-Престона с последующим выделением метастабильной γ' -фазы. В настоящей работе исследовано изменение микротвердости, физического уширения дифракционных линий и параметра кристаллической решетки матрицы этого сплава при изотермическом пострадиационном отжиге.

Основная часть

Исследован стареющий сплав БрБ2 (бериллиевая бронза) на основе меди с 2 вес.% Ве. После закалки от $T=1053$ К образцы отжигались при $T_H=473$ К в течение 1 ч для достижения зонной стадии старения. Имплантация ионов криптона с энергией 245 МэВ в интервале доз $10^{13} \dots 10^{14}$ см^{-2} осуществлялась на циклотроне У-400 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ (г.Дубна) при $T < 300$ К. Измерение микротвердости по методу Виккерса проводилось при нагрузке 1,0 Н. Для рентгеноструктурного анализа использовалось $\text{CuK}\alpha$ -излучение. Изотермический пострадиационный отжиг проводился при $T_B=623$ К. Таким образом, в работе использована методика двухступенчатого старения с промежуточной высокоэнергетической ионной имплантацией: низкотемпературное старение при T_H (НС) + ионная имплантация + высокотемпературное старение при T_B (ВС).

На рис.1 представлены дозовые зависимости микротвердости H , физического уширения β_{222} и периода кристаллической решетки матрицы сплава a .

Имплантация 10^{13} $\text{Kr}^+/\text{см}^2$ приводит к снижению величины H и β и приближению их значений к соответствующим закаленному состоянию. Этот эффект можно связать с растворением зон Г-П и уменьшением напряженного состояния матрицы сплава. Последующее увеличение H и β обусловлено радиационно-стимулированными процессами выделения высокодисперсной метастабиль-

ной γ' -фазы [2]. Параметр решетки матрицы сплава при этом остается неизменным (в пределах погрешности определения). В процессе имплантации одновременно происходит как растворение зон Г-П, так и образование новых дисперсных включений, в результате чего α -твердый раствор находится в метастабильном

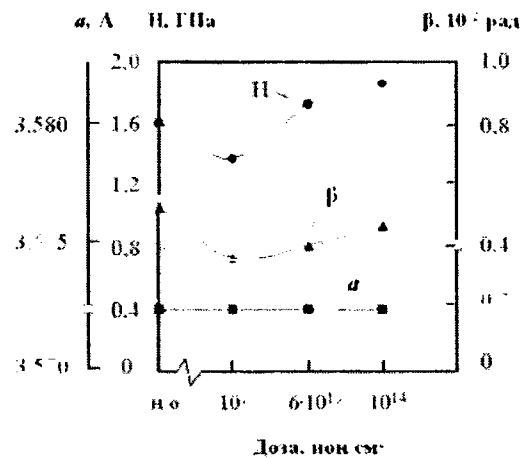


Рис.1. Дозовая зависимость микротвердости H , физического уширения β и периода решетки a бериллиевой бронзы, имплантированной ионами криптона с энергией 245 МэВ (\circ , Δ и \triangle - значения соответствующих величин для сплава после закалки)

равновесии (так называемом "коллоидном") и период решетки остается постоянным в отличие от H и β . Изменение H , β и a при повторном высокотемпературном отжиге представлено на рис.2.

Кривые ВС можно разделить на три стадии: первоначальное незначительное изменение свойств либо их относительное постоянство, затем резкое увеличение скорости старения, после чего процесс старения замедляется. Последовательность фазовых превращений при старении закаленных сплавов Cu-Be в общем случае происходит по схеме $\alpha \rightarrow$ зоны ГП $\rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma$. Однако, в зависимости от условий предварительной обработки эта последовательность может нарушаться [3]. Согласно [4], микротвердость достигает максимальных значений на кривой старения при 623 К в течение ~ 1 часа в результате образования γ' -фазы. Поскольку значения H , β и a , достигаемые к началу третьей стадии ВС, практически одинаковы во всех случаях, можно

утверждать, что на второй стадии ВС происходит выделение γ' -фазы. Кинетика ВС зависит от структурно-фазового состояния, созданного предшествующей обработкой сплава. Для неимплантированного сплава после

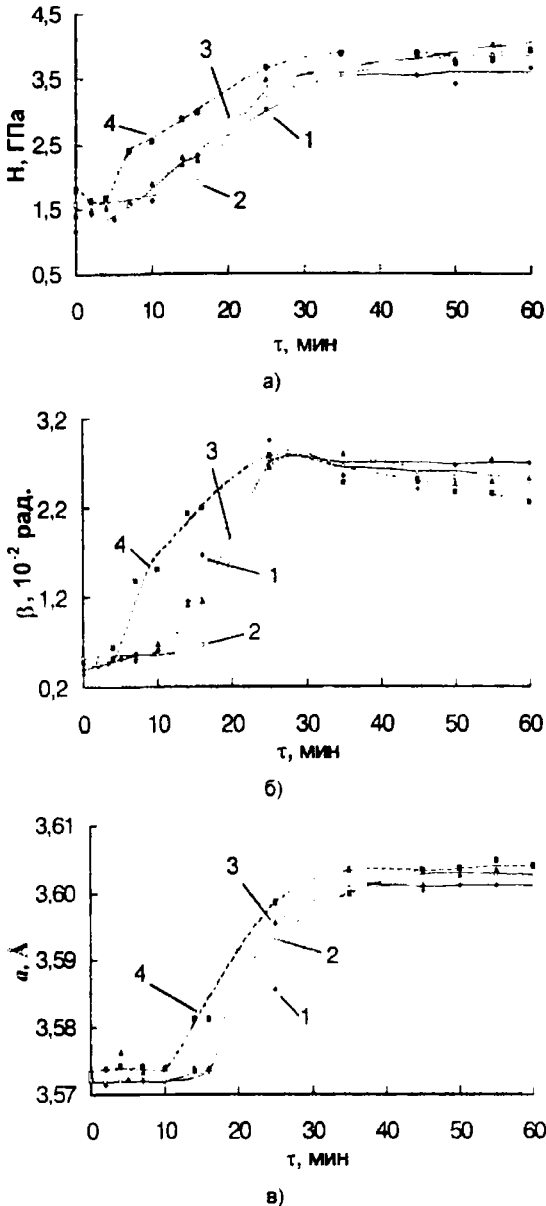


Рис.2. Изменение микротвердости H (а), физического уширения β (б) и периода решетки a (в) в процессе изотермического отжига при $T_B=623$ К бериллиевой бронзы после закалки (1); НС (2); $НС+10^{13}$ Kr^{+}/cm^2 (3); $НС+10^{14}$ Kr^{+}/cm^2 (4).

НС продолжительность первой стадии Δt и скорость старения на второй $v_{ст}$ максимальны (кривые 2, рис.2,а,б,в). С ростом дозы имплантации как Δt_1 , так и $v_{ст}$ уменьшаются (кривые 3-4). Различные стадии распада твердого раствора оказывают разное влияние на свойства и параметры тонкой структуры. Так, величина H определяется не только типом связи выделения с матрицей, но и взаимодействием их с дислокациями; характер и дисперсность выделений сказываются на на-

пряженном состоянии матрицы и, соответственно, на величине β ; степень пересыщения α -твердого раствора определяет величину периода решетки a .

После НС сплав содержит зоны Г-П, для которых $T_B=623$ К выше температуры их сольвуса [5]. Относительное постоянство H , β и a на первой стадии ВС обусловлено растворением зон Г-П с размером r меньше критического $r_{кр}$ и формированием γ' -фазы в результате роста зон Г-П с $r > r_{кр}$. В результате устанавливается динамическое равновесие между процессами упрочнения-разупрочнения сплава. Пересыщенность матричного α -раствора также находится в состоянии неустойчивого равновесия, что характерно для высокодисперсных систем.

Имплантация 10^{14} Kr^{+}/cm^2 переводит сплав в состояние, близкое к закаленному за счет частичного растворения зон Г-П и кривые повторного отжига H и β сплава после $НС+10^{13}$ Kr^{+}/cm^2 приближаются к соответствующим кривым для закаленного состояния (кривые 3, 4). Характер изменения периода α -решетки при этом остается подобным неимплантированному сплаву.

Частичный возврат микротвердости в первые минуты ВС для сплава после $НС+10^{14}$ Kr^{+}/cm^2 связан с растворением образовавшихся при имплантации мелкодисперсных выделений γ' -фазы. Значительному уменьшению продолжительности первой стадии также способствует высокая концентрация радиационных дефектов (в частности, дислокаций), являющихся дополнительными местами зарождения новых выделений γ' -фазы. Пересыщенность матричного раствора при этом быстро уменьшается и период α -решетки возрастает. Следует отметить, что, несмотря на различие в кинетике ВС, во всех случаях изменение периода a на второй стадии одинаково и соответствует уменьшению пересыщенности твердого раствора \sim на 8 ат. % Ве.

Третья стадия ВС связана с коагуляционными процессами γ' -фазы. Профиль анализируемой дифракционной линии 222_{α} представляет собой достаточно хорошо разделенный K_{α} -дублет в первые 10 мин ВС, затем разрешение постепенно пропадает и при $t \geq 25$ мин линия 222_{α} имеет широкий размытый профиль. Этот промежуток времени отжига (10 – 25 мин) как раз соответствует интенсивному образованию γ' -фазы и, соответственно, увеличению исследуемых характеристик сплава. О коагуляционных процессах на третьей стадии можно судить по появлению сателлитов, отстоящих от дифракционного максимума на $2\Theta \approx 1,1^{\circ}$ при $t=35$ мин, с увеличением времени до $t=60$ мин сателлиты приближаются к основному отражению до $2\Theta \approx 0,8^{\circ}$. Появление сателлитов свидетельствует о формировании в сплаве модулированной структуры с периодом модуляции ≈ 70 А, который при 60 мин отжига увеличивается до ≈ 100 А. Эти данные хорошо согласуются с полученными с помощью метода электронной микроскопии результатами [2].

Заключение

В результате проведенных исследований показано, что кинетика повторного пострadiационного старения бериллиевой бронзы определяется структурно-фазовым состоянием сплава, созданным в процессе ионной имплантации после его предварительного старения.

Начало выделения γ' -фазы в имплантированном сплаве смещается в сторону меньших времен, а продолжительность этой стадии распада твердого раствора возрастает.

Литература

1. Анищук В.М., Жукова С.И., Поляк Н.И., Скуратов В.А. // ФизХОМ. - 2003. - № 5. - С. 11.
2. Анищук В.М., Жукова С.И., Поляк Н.И., Васильева Л.А. // Доклады НАН Беларуси.-2005.-Т.49.-№4.-С.60.
3. Rioja R.J., Laughlin D. E. // Acta. Met. - 1980. - V. 28. - № 9. - P. 1301.
4. Мальцев М.В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов. М.: Металлургия», 1970. 364 с.
5. Geisler A.N., Vallery J.H., Steigert F.E. // J.Metals.- 1952.-№4.-P.307.

CHARACTERISTIC PROPERTIES OF TWO-STAGE ISOTHERMAL ANNEALING OF BERYLLIUM BRONZE IMPLANTED WITH HIGH ENERGY Kr-IONS

S.I. Zhukova, A.V. Trushko, N.I. Poliak
*Belarussian State University, 4, Nezavisimost Ave., 220050, Minsk,
 тел.226-57-00, e-mail: Zhukova@bsu.by*

The changes in microhardness, physical broadening of the diffraction lines and crystal lattice parameter of α -solid beryllium bronze solution have been studied under the repeated postradiation isothermal annealing. The kinetics of alloy aging under two-stage annealing with 245 MeV Kr-ion implantation is discussed.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ УРАНИЛА, ВЫЗВАННЫХ РАСПАДОМ ЯДЕР УРАНА

А.П.Забогин¹⁾, В.В.Сытько²⁾, Д.С.Умрейко³⁾

¹⁾Белорусский государственный университет;

220050 Минск, пр. Ф. Скорины, 4; тел.: 220-73-20, факс: 209-54-72

²⁾Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины;

246019 Гомель, ул. Советская, 104; тел.: 57-47-70, e-mail: sytko@gsu.unibel.by

³⁾НИИ прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко;

220064 Минск, ул. Курчатова, 7; тел.: 212-49-39, факс: 278-04-17

Рассмотрены особенности спектроскопического проявления дефектов структуры кристаллов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$, образующихся при прохождении α -частиц, атомов отдачи, осколков деления и нейтронов, возникающих при радиоактивном распаде урана. Показано, что ионизирующая радиация нарушает структуру поверхности $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$ и приводит к существенному росту числа микро неоднородностей и формированию объемных дефектов кристалла, имеющих выход на поверхность. Возникающие в облучении атомные дефекты и их ассоциаты, а также процессы, происходящие на границах раздела, фаз могут вызывать рекристаллизацию некоторых поверхностных сегментов кристаллов. В частности, на поверхности $\text{MeUO}_2(\text{NO}_3)_3$ наблюдается интенсивный перенос вещества, который приводит к формированию ямок и даже к росту в этих полостях микрокристаллов и формированию большого количества дефектных центров. При этом имеет место накопление радиационных дефектов и в объеме кристаллов. Действие γ -излучения на среду, в которой кристаллы растут, можно сравнить с резким увеличением пересыщения или с добавлением в раствор активных примесей, что существенно увеличивает вероятность зародышеобразования.

Введение

Соединения урана широко используются как высокоактивные биологические соединения и химические катализаторы, полупроводники и пьезоэлектрики, материалы для квантовой электроники и термоустойчивые неорганические полимеры. В то же время физико-химические свойства твердофазных материалов в существенной мере зависят от концентрации и типа содержащихся в них дефектов, образование которых неизбежно в соединениях, содержащих радиоактивные элементы. В соединениях урана возникновение дефектов структуры влияет как на диэлектрические свойства и особенности вибронных взаимодействий в соединениях урана, так и на особенности их поведение при химических реакциях. Информация о данных процессах представляет интерес как с точки зрения создания новых материалов, так и в аспекте экологических и медико-биологических проблем. В данной работе нами рассмотрены особенности образования и спектроскопического проявления такого рода дефектов на примере кристаллов нитратов уранила.

Результаты и обсуждение

Анализ динамики спектров люминесценции при накоплении радиационных дефектов в кристаллах $\text{MeUO}_2(\text{NO}_3)_3$ (рис. 1) показал, что при самооблучении образуются, в основном, структурные дефекты, имеющие большие размеры, а наиболее существенные нарушения структуры кристалла вызывают тяжелые частицы (табл. 1). При разрушении кристаллов, которое происходит по крупным дефектам, дислокациям и т.д., разном образии дефектов уменьшается и сводится, в основном, к поверхностным дефектам. Спектроскопическим проявлением этого является сужение линий вибронных переходов. Количество молекул вблизи крупных структурных дефектов в слое кристалла может достигать 10^{-3} , но их концентрация недостаточна, чтобы заметно проявляться в спектре. Скорее они влияют на ширину спектральных линий. Более

линий. Более существенные изменения оказывают дефекты, вызванные α -распадом – их концентрация значительно выше, чем при спонтанном делении ядер урана на тяжелые осколки (табл. 1).

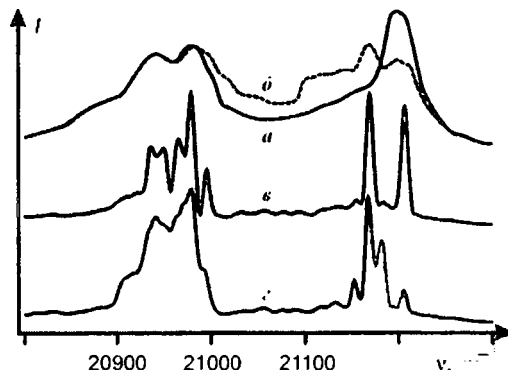


Рис. 1 – Спектры люминесценции $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$: а – свежеразращенный кристалл (при 77 К); б, г – кристалл после 3-х лет хранения и в – он же в виде порошка (б – при 77 К; в, г – при 4.2 К)

Необходимо также учитывать возможность химического взаимодействия облучаемого вещества с окружающей средой и, как следствие, образования новых соединений уранила.

Табл. 1
Количество N и концентрация C молекул (м^{-3}) вблизи крупных структурных дефектов и образующихся при α -распаде ядер урана в кристалле $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$

Тип дефекта	N	C	C
	в слое	за месяц	за год
Атом отдачи	$5 \cdot 10^7$	$8 \cdot 10^4$	10^2
Осколок деления	$2 \cdot 10^{12}$	$8 \cdot 10^5$	10^4

Тип частицы	N в слое		C
	в месяц	за год	за год
α (4.1 МэВ)	$1.5 \cdot 10^{22}$	$1.8 \cdot 10^3$	60
γ (2.3 МэВ)	$9 \cdot 10^{21}$	$1.1 \cdot 10^{23}$	33
Всего	$2.4 \cdot 10^{22}$	$2.9 \cdot 10^{23}$	93

Для выяснения количественного влияния рассмотренных процессов на формирование центров

свечения исследовались спектры люминесценции и возбуждения ряда тринитратных соединений уранила, облученных γ -квантами (дефекты, вызванные γ -квантами, равномерно распределены по объему, в отличие от дефектов, возникающих при облучении заряженными частицами, концентрация которых максимальна на поверхности).

Облучение $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$ γ -квантами вызывает рост интенсивности ряда полос в спектре люминесценции, самая коротковолновая (20420 см^{-1}) из которых принята за головную в серии, принадлежащей новому типу центров (центры **Б**), в отличие от основных центров (**А**). Спектры люминесценции $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$, подвергнутых различным дозам облучения, приведены на рис. 2, частоты и интенсивности основных линий центров **А** и **Б** и необлученного $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ даны в табл. 2.

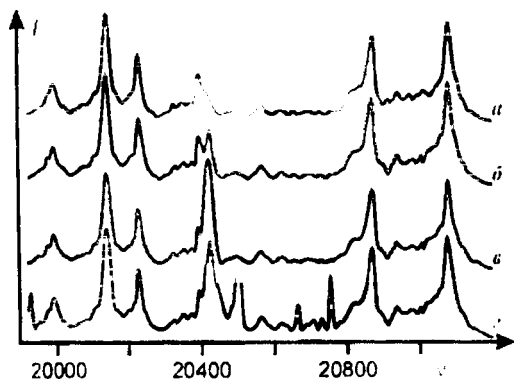


Рис. 2 – Спектры люминесценции (77 К) γ -облученных кристаллов $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$: а – 0 рад, б – 10^3 рад, в – 10^6 рад, г – 10^6 рад после 3-х лет хранения

Табл. 2

Частоты и относительные интенсивности основных линий люминесценции (4.2 К) кристаллов $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$ и $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$

$\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$	$\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$				Отнесение	
	необлученный		γ -облученный, центр Б			
$\nu, \text{см}^{-1}$	$I_{\text{отн}}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$I_{\text{отн}}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$I_{\text{отн}}$	
21204	34	21094	17		ν_{00}	
(20422)	(1)	(20420)	(2)	20420	100	ν_{00}
				20180	12	
				20150	13	
20313	100	20211	100			$\nu_{00}-\nu_1$
20241	141	20133	147			$\nu_{00}-\nu_3$
19584	2	(19584)	(5)	19584	95	$\nu_{00}-\nu_1$
		(19499)	(5)	19500	20	$\nu_{00}-\nu_3$
19430	55	19329	34			
19358	95	19258	97			
18758	1	18757	1			$\nu_{00}-2\nu_1$
				18757	60	$\nu_{00}-2\nu_1$

• В скобках приведены параметры линий, соответствующих центрам типа Б, возникшим в необлученных кристаллах вследствие их естественной радиоактивности

Самые интенсивные полосы в спектрах обусловлены 0-0-электронными переходами и их комбинациями с полностью симметричными валентными колебаниями ν_1 иона уранила, однако недостаточно активно проявляются переходы на

подуровни антисимметричного валентного колебания ν_3 . В необлученных кристаллах головная линия центров **Б** примерно на порядок ниже по интенсивности соответствующей линии центров **А**. Значительные отличия в интенсивностях полос вибронных переходов в центрах **А** и **Б** связаны с изменением симметрии уранилового комплекса – при высокой симметрии уранилового комплекса (D_{6h}) люминесценция имеет в основном электрическую квадрупольную или магнитно-дипольную природу, а переходы электрической дипольного типа запрещены по четности (малоинтенсивны). В случае достаточно низкой симметрии уранилового комплекса (C_{2v} или C_s) 0-0-переходы и его колебательные повторения с частотой ν_1 в значительной степени приобретают электрически дипольный характер. При этом в спектре люминесценции преимущественно проявляются вибронные переходы на подуровни энергии полностью симметричного валентного колебания ν_1 иона уранила, а интенсивность вибронных переходов на подуровни энергии антисимметричного валентного колебания ν_3 мала. Отсюда следует, что симметрия центров **Б** не должна быть выше, чем C_{2v} .

Для выяснения природы центров **Б** целесообразно остановиться на зависимости изменения их концентрации от условий γ -облучения образцов. Исследования показали, что интенсивность полос в спектрах люминесценции для образцов, облученных в герметических контейнерах, практически не изменялась даже при дозе 10^6 рад. Для образцов, облученных при свободном доступе атмосферного воздуха, уже при дозе 10^3 рад интенсивность полос центров **Б** в спектре люминесценции заметно возрастает, а при облучении дозой 10^6 рад даже превышает интенсивность полос центров **А**. К аналогичному результату приводит облучение кристаллов в присутствии малого количества воды. Очевидно, что молекулы данного центра образованы из продуктов радиолитиза; их образование преимущественно локализуется на поверхности облучаемых кристаллов, а для протекания реакции необходимо присутствие молекул воды. Обработка моно- и поликристаллических образцов нитратов уранила парами воды при различных условиях (концентрация паров воды, температура, вакуумная сушка и т.д.) показала, что определяющим фактором при образовании того или иного центра при облучении является вода. При этом спектры люминесценции центров люминесценции, образующихся в образцах, обработанных небольшим количеством воды, идентичны спектрам центров, образующихся при γ -облучении.

Следует обратиться также к анализу радиолитиза нитратов щелочных металлов. При их облучении происходит разрыв связи $\text{O}_2\text{N}-\text{O}$, и нитрат-ион превращается в нитрит. NO_2 -радикалы стабильны и могут длительное время не вступать в химическую связь. В присутствии паров воды происходит взаимодействие NO_2^0 и H_2O по схеме



В случае нитратов уранила образовавшиеся ионы нитрата и нитрита взаимодействуют с фрагментами облученных молекул уранилнитра-

та, восстанавливая исходную молекулу, или образуя новую форму комплексного соединения уранила с нитрат- и нитрит-ионами. Ион NO_2^- может входить в координационную сферу урана двумя способами, образуя связи за счет одного или двух атомов кислорода. Поскольку при таких типах координации порядок связи в анионе изменяется неодинаково, то следует ожидать различия в положении полос в спектре. При этом симметрия образовавшихся при γ -облучении комплексов, независимо от способа координации NO_2^- к урану, понизится по сравнению с симметрией центров А.

Подтверждением данного механизма радиолитического тринитратов уранила является практически полное совпадение спектров люминесценции, в частности, γ -облученного $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$ и соединения предполагаемой структуры, полученного совместной кристаллизацией $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и CsNO_2 . Кроме того, величина наблюдаемого bathochromного сдвига полос первых электронных переходов при замещении нитратной группы на нитритную согласуется с положением группы NO_2 в спектрохимическом ряду (NO_2 занимает в этом ряду место перед NO_3^- и H_2O).

Характерной особенностью многих облученных ионизирующей радиацией кристаллических веществ является частичное восстановление их свойств с течением времени. Аналогичное характерно и для соединений уранила. Так, при длительном хранении γ -облученных кристаллов уранилнитрата рубидия интенсивность полос люминесценции, принадлежащих центрам Б, со временем уменьшается. В спектре появляется ряд новых линий, которые следует связать с возникновением новых центров свечения – центров С (рис. 3). Их образование в нитратах уранила обнаружено при хранении предварительно облученных УФ излучением образцов. Их спектроскопическое проявление существенно через два месяца после облучения. В то же время, в отличие от облучения γ -квантами, в спектрах люминесценции нитратных солей уранила, зарегистрированных сразу после облучения УФ излучением, видимых изменений не обнаружено. При этом промежуточные продукты, образующиеся как при

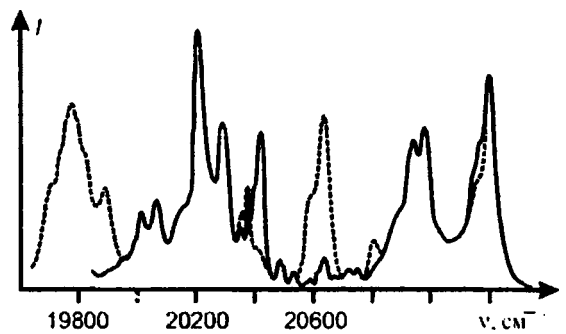


Рис. 3 – Спектры люминесценции (77 К) γ -облученного дозой 10^6 рад $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ через 1 день (---) и 10 месяцев (---) хранения

радиолитическому, так и при фотолизе, и ответственные за образование центра С, тождественны.

Заключение

Таким образом, ионизирующее излучение нарушает структуру поверхности $\text{MeUO}_2(\text{NO}_3)_3$, в результате чего поверхность облученного кристалла содержит значительное количество микроненормодностей. Такие нарушения сопровождаются образованием многочисленных объемных дефектов кристаллической решетки, имеющих выход на поверхность кристалла. В частности, на поверхности происходит интенсивный перенос вещества, что ведет к образованию ямок и даже росту микрокристаллов в этих полостях. Это наглядно показывает, что возникающие при облучении атомные дефекты, их скопления и процессы, происходящие на границе раздела фаз, могут вызвать рекристаллизацию отдельных участков поверхности кристаллов $\text{MeUO}_2(\text{NO}_3)_3$ и образование целого ряда наблюдаемых центров. Указанные центры, в отличие от принадлежащих объему кристалла, можно назвать поверхностными. Очевидно, что в процессе роста происходит некоторое накопление исследованных центров и в объеме кристалла. Действие γ -излучения на среду, в которой растут кристаллы, можно сравнить с резким увеличением пересыщения или с добавлением в раствор каких-либо активных примесей, что существенно повышает вероятность зародышеобразования.

SPECTROSCOPIC DEVELOPMENT OF STRUCTURAL DEFECTS OF URANYL CRYSTALS CAUSED BY NUCLEAR DECAY OF URANIUM

A.P.Zazhogin¹⁾, V.V.Syt'ko²⁾, D.S.Umrey'ko³⁾

¹⁾Byelorussian State University; 220050 Minsk, F. Skoryna pr, 4; Tel.: 220-73-20

²⁾F. Skoryna Gomel State University; 246019 Gomel, Sovetskaya st, 104; E-mail: sytko@gsu.unibel.by

³⁾A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems; 220064 Minsk, Kurchatova st, 7; Tel.: 212-49-39

The features of a spectroscopic development of structural defects of crystals $\text{MeUO}_2(\text{NO}_3)_3$ arising at passing of γ -particles, recoil atoms, nuclear fission products and neutrons which are generating at radioactive decay of uranium are studied. It is shown, that the ionizing radiation upsets a surface texture $\text{MeUO}_2(\text{NO}_3)_3$, as a result of which surface of the irradiated crystals contains a significant amount of microinhomogeneities. Such disturbance are accompanied by formation of numerous volumetric crystal defects having a output on a surface. In particular, on a surface there is an intensive carry of matter, that conducts to formation of pits and even to growth of microcrystals in these cavities. It visually demonstrates that arising at irradiation atomic defects and their conglomerates and the processes happening on a boundaries of phases can call recrystallization of some surface segments of crystals $\text{MeUO}_2(\text{NO}_3)_3$ and formation of a lot of observed centers. It is possible to call the indicated centers as surface, against belonging to a volume of crystals. Apparently, that during the growth there is some accumulations of investigated centers and in a volume of crystals. Operating of γ -radiation on environment, in which the crystals grow, it is possible to compare to sharp increase of supersaturation or with attachment in solution of any active impurities, that essentially increases probability of nucleation.

ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ p -ТИПА ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНАМИ КОБАЛЬТА С ЭНЕРГИЕЙ 380 кэВ

А.О.Коробко, Н.М.Лапчук

Белорусский государственный университет, 220050 г. Минск, пр. Ф. Скорины 4, тел. 2095110 (poklonski@bsu.by)

Методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) изучено распределение дефектов в кристаллическом кремнии, имплантированном ионами кобальта с энергией 380 кэВ при комнатной температуре.

Введение

Основным методом изучения кремния после имплантации ионами Fe, Co, Ni является метод резерфордовского обратного рассеяния (РОР) [1–5]. Он позволяет определить основные структурные изменения в веществе: толщину аморфных слоев, глубину залегания внедренных атомов и их концентрацию. Однако исчерпывающие сведения об образце можно получить, только используя совокупность методов. Так, например, просвечивающая электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ позволяют точно определить фазовый состав вещества [1, 6, 7]. Измерения намагниченности, электронного парамагнитного и ферромагнитного резонансов позволяют судить как о магнитных свойствах образцов, так и выделять новые виды дефектов [6, 8].

В данной работе проводилась имплантация монокристаллического кремния ионами кобальта различных флюенсов с последующим исследованием методом РОР как после имплантации, так и после быстрого термического отжига.

Методика эксперимента

Исследовались образцы монокристаллического кремния (удельное сопротивление 3 кОм·см), имплантированные ионами кобальта с энергией 380 кэВ (флюенсы $\Phi = 10^{14}$, $3 \cdot 10^{14}$, 10^{15} , $3 \cdot 10^{15}$, 10^{16} см $^{-2}$). Имплантация кремния ионами Co^+ проводилась при комнатной температуре, угол имплантации — 7° (для исключения каналирования), плотность ионного тока — 0,12–0,2 мкА/см 2 .

Измерение РОР осуществлялось на ускорителе-тандемне (3 MV) JULIA (Jena University Laboratory for Ion Acceleration) в Университете им. Фридриха Шиллера, Германия. Зондирующими частицами были ионы He^+ ; угол обратного рассеяния составлял 170° .

Результаты и обсуждение

Общий вид спектров РОР кремния, имплантированного ионами Co^+ , для разных флюенсов имплантации представлен на рис. 1. (Зондирование ионами гелия через плоскость (100) кремния.) При регистрации спектра РОР образца с флюенсом имплантации 10^{14} см $^{-2}$ аморфизация кремния не наблюдалась (рис. 1а, кривая 1). При этом сигнал от атомов кобальта в кремнии не проявляется (рис. 1б, кривая 1).

В спектрах РОР при флюенсе ионов $3 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$ (рис. 1а, кривая 2) проявляются очаги аморфной фазы (при этом флюенсе ионов Co^+ регистрируется сигнал электронного парамагнитного резонанса с g -фактором 2,0057). Флюенс $3 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$

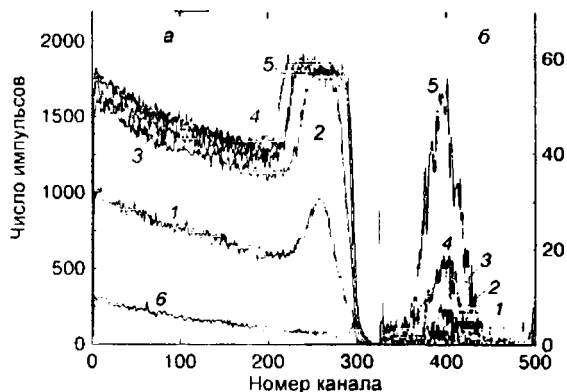


Рис. 1. а — Спектр РОР для кремния, имплантированного ионами кобальта с различными флюенсами: (1) — 10^{14} , (2) — $3 \cdot 10^{14}$, (3) — 10^{15} , (4) — $3 \cdot 10^{15}$, (5) — 10^{16} см $^{-2}$, (б) — исходный; б — Спектр РОР кобальта в кремнии

можно отнести к пороговому значению, после которого наступает аморфизация кремния.

При увеличении флюенса ионов Co^+ наблюдается уширение аморфного слоя кремния за счет накопления и перекрытия аморфных областей. Ширина аморфного слоя, определенная методом РОР, при флюенсе 10^{16} см $^{-2}$ (рис. 1а, кривая 5) равна 0,437 мкм.

Спектры РОР имплантированных образцов после быстрого термического отжига (БТО) в течение 60 с приведены на рис. 2 и 3.

Из спектров РОР для флюенса 10^{16} см $^{-2}$ видно, что число регистрируемых импульсов после отжига уменьшается (рис. 2а, кривые 2, 3), и протяженный аморфный слой кремния переходит в сильно поврежденный (или появляются разупорядоченные области). Это может быть связано с процессами рекристаллизации образца и упорядочением структуры. После БТО уменьшается толщина аморфного слоя кремния (рис. 2а, кривые 2, 3), и сигнал от кобальта становится более выраженным (рис. 2б, кривые 2, 3). Профиль залегания кобальта смещается к приповерхностной области после отжига при 1000°C в течение 60 с (рис. 2б, кривая 3), что может быть связано с разницей между температурными градиентами или эпитаксиальной рекристаллизацией. Как показано в [9], эпитаксиальный рост может сопровождаться вытеснением примеси фронтом кристаллизации, в результате чего часть атомов примеси смещается из объема и накапливается в приповерхностной области.

После отжига при 800°C в течение 60 с профиль залегания кобальта (рис. 2б, кривая 2) также немного смещается в сторону поверхности кремния относительно своего исходного положения.

ния и его форма практически не изменяется. После отжига при 1000 °С (рис. 2б, кривая 3) сигнал кобальта стал более узким и интенсивным.

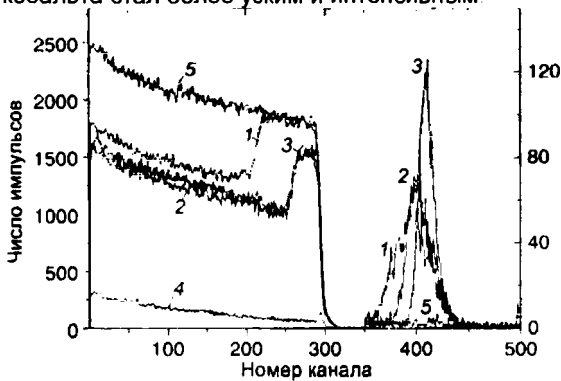


Рис. 2. а — Спектры РОР для кремния р-типа, имплантированного ионами кобальта флюенсом 10^{15} см $^{-2}$: до БТО (1), после БТО при 800 °С (2) и 1000 °С (3); неимплантированный монокристаллический кремний (4); образец разориентирован относительно пучка ионов He $^{+}$ (5). б — Спектры РОР кобальта в кремнии

Анализ интенсивности сигналов РОР свидетельствует о том, что после БТО при температуре 1000 °С образец ($\Phi = 10^{16}$ см $^{-2}$) остался сильно поврежденным (интенсивность сигнала кремния (рис. 2б, кривые 2, 3) стала ниже интенсивности сигнала образца, разориентированного относительно пучка ионов He $^{+}$). При аморфизации эти интенсивности совпадают.

Из спектров РОР образца после имплантации флюенсом $3 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ видно (рис. 3а), что после отжига и при 800 °С, и при 1000 °С он почти полностью рекристаллизовался, потерял свою аморфную структуру: кривые 2, 3 сравнимы с линией неимплантированного кремния (4). Можно наблюдать небольшую ступеньку в спектре после БТО (рис. 3а, кривые 2, 3), что свидетельствует об остаточном влиянии собственных дефектов и примесных атомов кобальта на решетку кремния. В неотожженном образце, при каналировании наблюдается пик, соответствующий дефектам кремния, стоящим на пути луча ионов He $^{+}$. После отжига пик исчезает, т. е. атомы Si упорядочились в кристаллическую решетку.

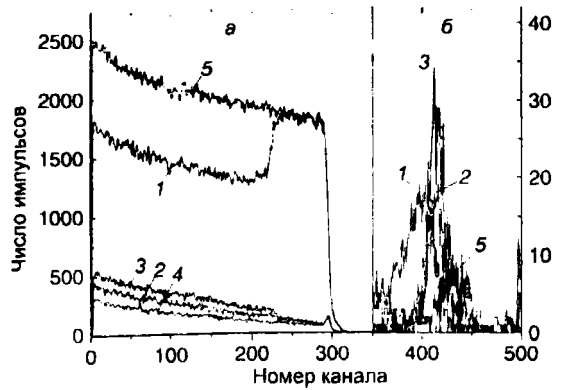


Рис. 3. а — Спектры РОР для кремния, имплантированного ионами кобальта флюенсом $3 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ (обозначения см. подпись к рис. 2)

Заключение

Методом резерфордовского обратного рассеяния определен порог аморфизации (флюенс $3 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$) для кремния, имплантированного ионами кобальта с энергией 380 кэВ при комнатной температуре. Ширина аморфизированного слоя кремния при флюенсе 10^{16} см $^{-2}$ составляет 0,437 мкм.

Список литературы

1. Tan Z., Namavar F., Budnick J.I., Sanchez F.H., Fasihuddin A., Heald S.M., Bouldin C.E., Woicik J.C. // Phys. Rev. B.— 1992.— V. 46, N. 7.— P.4077.
2. Tan Z., Budnick J.I., Sanchez F.H., Tourillon G., Namavar F., Hayden H.C. // Phys. Rev. B.— 1989.— V. 40, N. 9.— P.6368.
3. White A.E., Short K.T., Dynes R.C., Garo J.P., Gibson J.M. // Appl. Phys. Lett.— 1987.— V. 50, N. 2.— P.95.
4. Knights A.P., Carlow G.R., Zinke-Allmang M., Simpson P.J. // Phys. Rev. B.— 1996.— V. 54, N. 19.— P.13955.
5. Dezsi I., Feher S., Forgacs G.Y., Horvath D., Kotai E., Manuaba A., Mezey G., Molnar B., Nagy D.L., Zsoldos É. // NIM.— 1982.— V. 199, N 1.— P.383.
6. Cintora-Gonzalez O., Muller D., Estournes C., Richard-Plouet M., Poinsot R., Grob J., Guille J. // NIMB.— 2001.— V. 178, N. 1-4.— P.144.
7. Peng Q., Wong S.P., Wilson I.H., Wang N., Fung K.K. // Thin Solid Films.— 1995.— V. 270.— P.573.
8. Гусева В.Б., Зацепин А.Ф., Важенин В.А., Schmidt В., Гаврилов Н.И., Чолах С.О. // ФТТ.— 2005.— Т. 47, № 4.— С.650.
9. Комаров Ф.Ф., Новиков А.П., Соловьев В.С., Ширяев С.Ю. Дефекты структуры в ионно-имплантированном кремнии. Мн.: Университетское, 1990. 318 с.

STRUCTURE CHANGES OF p-SILICON CRYSTALS IMPLANTED WITH 380 keV COBALT IONS

A.O.Korobko, N.M.Lapchuk

Belarusian State University, F. Skorina av. 4. Minsk. 220050 Republic of Belarus

Phone: 209-51-10. E-mail: poklonski@bsu.by

By Rutherford backscattering (RBS) method the defect distribution in crystalline silicon, implanted with 380 keV cobalt ions at room temperature, has been investigated.

ОТЖИГ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО РАЗЛИЧНЫМИ ДОНОРНЫМИ ПРИМЕСЯМИ, ОБЛУЧЕННОГО БЫСТРЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Ф.П.Коршунов, Н.Ф.Курилович, В.А.Гуринович

ГНУ "Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси"

220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 17, тел. (017)284-11-27

e-mail: Korshun@iftt.bas-net.by

Исследован изохронный и изотермический отжиг монокристаллов арсенида галлия n-типа, легированных донорными примесями Te, Sn и Ge, облученных быстрыми электронами с энергией 4 МэВ. Показано, что отжиг облученных кристаллов, легированных указанными примесями, происходит в две стадии: при температурах 200-280°C и 350-450°C. По результатам исследований определена энергия активации отжига РД на первой и второй стадиях отжига, которые оказались равными 0,6 эВ и 1,6 эВ для всех примесей.

Введение

Широкое использование приборов, изготовленных на основе арсенида галлия, в условиях радиации, когда в кристаллической решетке GaAs образуются радиационные дефекты, ставит определенные задачи по изучению свойств этих дефектов. Ценную информацию о радиационных дефектах можно получить, исследуя изохронный и изотермический отжиг облученных кристаллов арсенида галлия, легированных различными примесями [1].

Основная часть

В данной работе приводятся результаты исследования изохронного и изотермического отжига радиационных нарушений в монокристаллах арсенида галлия n-типа, легированных донорными примесями Te, Sn и Ge в процессе выращивания. Кристаллы имели исходную концентрацию носителей заряда $n \sim (2-3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и холловскую подвижность электронов $\mu \sim 5 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Величины подвижности и концентрации электронов исходных, облученных и отожженных образцов

пературным шагом 20°C и временем выдержки при каждой температуре 20 минут. После облучения образцы имели $n \sim (4-5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $\mu \sim 2 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

На рис. 1 приведены зависимости доли неотожженных дефектов $f = (n_0 - n_{\text{отж}}) / (n_0 - n_{\text{обл}})$ от температуры изохронного отжига для кристаллов GaAs<Te> (1), GaAs<Sn> (2) и GaAs<Ge> (3). Здесь n_0 – концентрация носителей в исходном материале, $n_{\text{обл}}$ – в облученном и $n_{\text{отж}}$ – в отожженном.

Из приведенных на рисунке зависимостей видно, что восстановление концентрации носителей в облученных кристаллах происходит в две стадии: 200-280°C и 350-450°C, причем большая часть компенсирующих дефектов отжигается на первой стадии для всех сравниваемых материалов. Однако доля неотожженных дефектов, остающихся после первой и второй стадий, существенно различна для GaAs<Te>, GaAs<Sn> и GaAs<Ge>. В частности, для GaAs<Te> наблюдается наиболее полное восстановление концентрации свободных носителей заряда по сравнению с GaAs<Sn> и GaAs<Ge> как на первой, так и на второй стадиях отжига. Принято считать [2], что первая стадия связана с отжигом собственных дефектов – пар Френкеля в подрешетке мышьяка. Основная часть этих дефектов исчезает в результате прямой аннигиляции генетически связанных межузельных атомов As_i и вакансий V_{As} мышьяка. Возможна также диссоциация (разделение) некоторой части пар Френкеля на изолированные As_i и V_{As}. Будучи подвижными при T>500 К, эти дефекты могут эффективно взаимодействовать с различными примесями, в том числе и с донорными. В [3] показано, что неполное восстановление концентрации свободных носителей в GaAs<Ge>, облученных электронами и изохронно отожженных до 500°C, в основном обусловлено увеличением концентрации акцепторных атомов германия Ge_{As} (самокомпенсацией материала) в результате взаимодействия подвижных при T>220°C V_{As} с донорными атомами Ge_{Ga} и перехода последних в подрешетку мышьяка. Аналогичный эффект, по-видимому, имеет место и в кристаллах GaAs<Sn> (рис. 1, кривая 2), т.е. неполное восстановление n в данном материале связано с переходом атомов Sn из подрешетки галлия (донорное состояние) в подрешетку

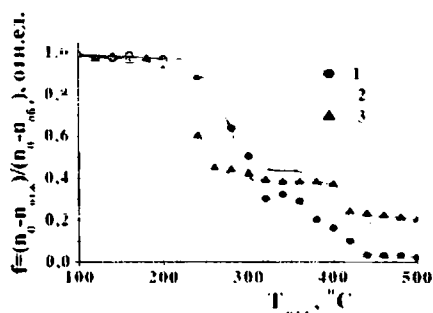


Рис. 1. Восстановление в процессе изохронного отжига концентрации носителей заряда в GaAs<Te> (1), GaAs<Sn> (2), GaAs<Ge> (3), облученных быстрыми электронами с энергией 4 МэВ, $\Phi = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

определялись из измерений эффекта Холла и электропроводности при температуре 300 К. Облучение кристаллов проводилось быстрыми электронами на ускорителе ЭЛУ-4 при комнатной температуре. Отжиг образцов, облученных дозой $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, производился на воздухе в кварцевых ампулах в интервале температур 80-450°C с тем-

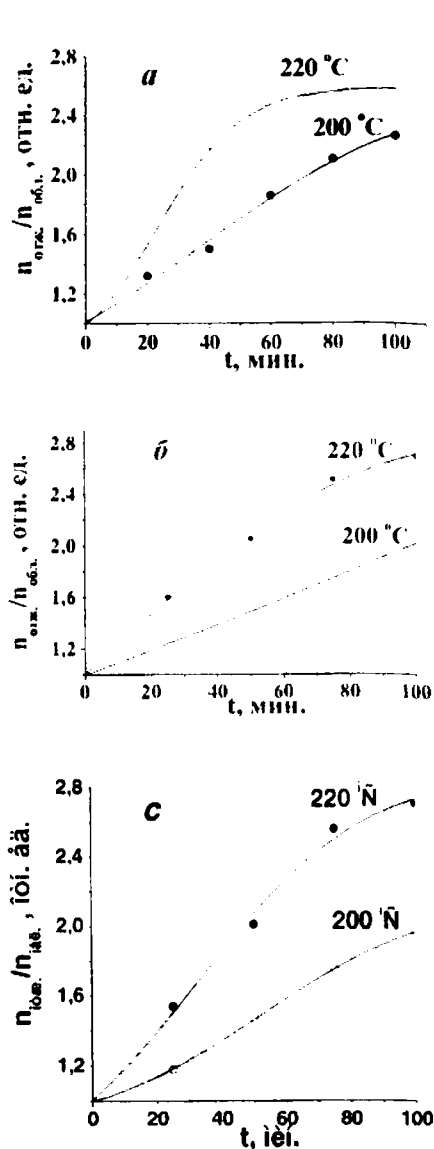


Рис.2. Изотермический отжиг облученных быстрыми электронами монокристаллов GaAs<Te> (а), GaAs<Sn> (б), GaAs<Ge> (с) при температурах первой стадии изохронного отжига.

мышьяка (акцепторное состояние) в результате взаимодействия с подвижными V_{As} . В то же время в кристаллах GaAs<Te> взаимодействие атомов теллура с V_{As} не будет приводить к самокомпенсации материала, поскольку атомы Te проявляют донорные свойства как в подрешетке галлия, так и в подрешетке мышьяка. Этой особенностью данной примеси, по-видимому, и обусловлено наиболее полное восстановление концентрации свободных носителей в кристаллах GaAs<Te> на обеих стадиях отжига.

Для определения энергии активации отжига РД в облученных образцах мы использовали "метод сечения" [4]. Для этого проводился изотермический отжиг радиационных дефектов при двух близких температурах на обеих стадиях изохронного отжига облученных образцов. Мерой изменения концентрации дефектов при отжиге при

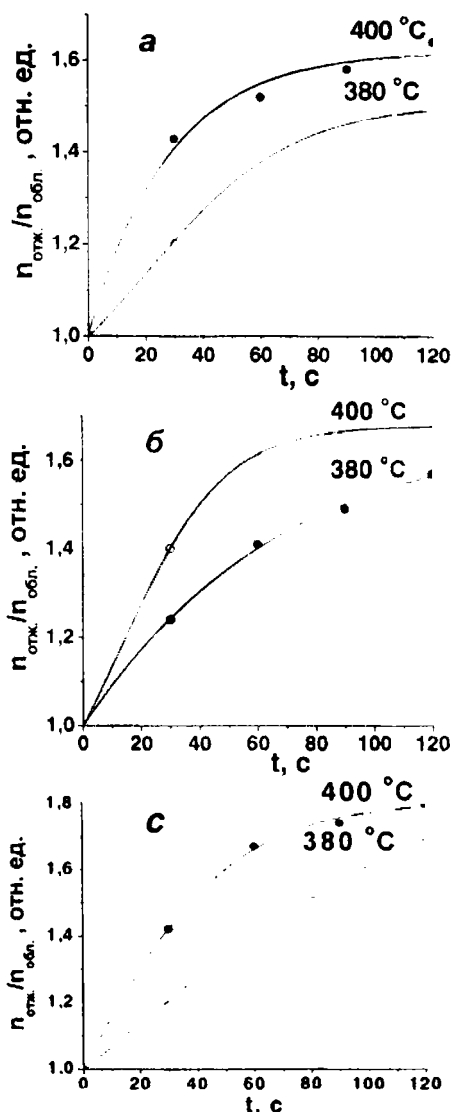


Рис.3. Изотермический отжиг облученных быстрыми электронами монокристаллов GaAs<Te> (а), GaAs<Sn> (б), GaAs<Ge> (с) при температурах второй стадии отжига, прошедших термообработку при температуре 250°C в течение 2 часов

некоторой температуре T_1 в течение некоторого времени отжига t_1 была величина $n_{отж}/n_{обл}$, где $n_{отж}$ - концентрация носителей заряда после отжига, а $n_{обл}$ - концентрация носителей заряда в облученном образце (до отжига). Из отношения времен t_1 и t_2 , необходимых для получения заданной постоянной величины $n_{отж}/n_{обл}$ при температурах T_1 и T_2 рассчитывается энергия активации отжига РД

$$E = \ln(t_2/t_1) \cdot k \cdot T_1 \cdot T_2 / (T_2 - T_1) \quad (1),$$

где k - постоянная Больцмана.

Температуры для проведения изотермического отжига были выбраны после проведения изохронного отжига (рис. 1).

На рис. 2 представлены зависимости изотермического отжига при температурах 200 и 220°C, соответствующих первой стадии изохронного отжига облученных быстрыми электронами образцов GaAs<Te>, GaAs<Sn> и GaAs<Ge>.

Энергия активации отжига РД, отжигающихся при этих температурах, рассчитанная в соответ-

стии с (1), составила $0,6 + 0,05$ эВ для всех исследованных кристаллов GaAs с легирующими примесями Te, Sn и Ge.

По такой же методике проводилось определение энергии активации отжига радиационных дефектов, отжигающихся на второй стадии изохронного отжига $350 - 450^\circ\text{C}$. Для проведения изотермического отжига, при этом, были выбраны температуры 380 и 400°C на образцах, прошедших предварительную термообработку при температуре 250°C в течение 2 часов.

Экспериментальные результаты представлены на рис. 3. Здесь отжиг на облученных образцах GaAs<Te>, GaAs<Sn> и GaAs<Ge> происходит за короткий промежуток времени (~ 120 сек). Энергия активации отжига РД на второй стадии изохронного отжига составила $\sim 1,6 \pm 0,05$ эВ для GaAs<Te>, GaAs<Sn> и GaAs<Ge>.

Заключение

Показано, что облученные быстрыми электронами с энергией 4 МэВ кристаллы арсенида галлия, легированные Te, Sn и Ge, отжигаются в две стадии $200 - 280^\circ\text{C}$ и $350 - 450^\circ\text{C}$, причем большая

часть РД отжигается на первой стадии для всех сравниваемых материалов.

Определены энергии активации отжига РД для обеих стадий отжига облученными быстрыми электронами кристаллов GaAs<Te>, GaAs<Sn> и GaAs<Ge>, которые составляют $0,6 \pm 0,05$ эВ для стадии отжига $200 - 280^\circ\text{C}$ и $1,6 \pm 0,05$ эВ для стадии отжига $350 - 450^\circ\text{C}$, соответственно. Влияние легирующих примесей Te, Sn и Ge на процесс радиационного дефектообразования в арсениде галлия при электронном облучении не проявилось.

Список литературы

1. Кольченко Т.И., Ломако В.М. // ФТП. - 1975. Т. 8. Вып. 9. - С.1757.
2. Pons D., Bourgoin J.C. // J Phys. C: Solid State Phys.- 1985. V. 18. - P.3839.
3. Коршунов Ф.П., Прохоренко Т.А., Соболев Н.А. // Весці АН БССР. Сер. ф.-м. н. – 1991. № 1.- С.44.
4. Дамаск А., Динс Дж. // Точечные дефекты в металлах. М, - 1966.

ANNEALING OF GALLIUM ARSENIDE DOPED WITH DIFFERENT DONOR IMPURITIES AND IRRADIATED BY FAST ELECTRONS.

F.P.Korshunov, N.F.Kurilovich, V.A.Gurinovich
Institute of solid state and semiconductor physics NAS of Belarus
 220072, Minsk, ul. P. Brovki, 17, tel.(017)284-11-27
 e-mail: korshun@ifttp.bas-net.by

Investigation of isochronal and isothermal annealing of n-type gallium arsenide monocrystals doped with Te, Sn and Ge impurities and irradiated by fast electrons with energy of 4 MeV have been performed. It was demonstrated that annealing of irradiated crystals doped with mentioned impurities happens in two stages of $200-280^\circ\text{C}$ and $350-450^\circ\text{C}$. Based on investigation results the radiation defects annealing activation energy was determined on both stages with 0.6 eV and 1.6 eV for all impurities.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА В КРЕМНИЕВЫХ ДЕТЕКТОРАХ ЧАСТИЦ

Л.Ф.Макаренко¹⁾, С.Б.Ластовский²⁾, В.А.Гуринович²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, г. Минск

²⁾Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, г. Минск

Рассмотрены возможности определения содержания кислорода, используя облучение кремниевых детекторов быстрыми электронами и последующий отжиг при температурах 270-350 К. Показано, что в сочетании с измерениями емкостной спектроскопии этот метод дает информацию о профиле распределения кислорода в готовых детекторах. В настоящее время, основным фактором, ограничивающим применение этого метода является отсутствие надежной калибровки для коэффициентов взаимодействия междуузельного углерода с другими примесями.

Введение

Концентрация кислорода в кристаллах кремния, выращенных различными методами, может изменяться в широких пределах от $\sim 10^{15}$ см⁻³ до 10^{18} см⁻³. Его содержание может также изменяться при технологических операциях изготовления приборов.

Не обладая электрической активностью, изолированные атомы кислорода, тем не менее, в значительной степени влияют на электрические параметры полупроводниковых структур, подвергшихся облучению различными частицами. Поэтому для создания моделей прогнозирования изменения характеристик ряда приборов, работающих в полях проникающей радиации, требуется знание содержания кислорода и коэффициентов его взаимодействия с радиационными дефектами.

Предыдущие модели (см [1,2] и ссылки в них), описывающие изменение рабочих характеристик кремниевых детекторов частиц, облученных гамма-квантами, протонами и нейтронами, основывались на результатах работ [3,4]. Однако данные, указанных работ не всегда согласуются с данными других авторов [5,6]. Рассмотрим имеющиеся данные о взаимодействии примеси кислорода и междуузельного углерода более подробно.

Модель отжига междуузельного углерода

Узловой углерод (C_s), согласно обменному механизму Уоткинса [1,2], при облучении вытесняется собственными междуузельными атомами кремния (Si_i) из узла в междуузельное положение. Отжигается C_i вблизи комнатной температуры путем диффузии к стокам (центрам захвата). В высокоомных кристаллах кремния основными центрами захвата междуузельного углерода являются междуузельные атомы кислорода (O_i) и углерода в узле. Кинетика отжига междуузельного углерода описывается следующими уравнениями

$$\left\{ \begin{aligned} [C_i]' &= -a[C_i] \cdot [C] - b[C_i] \cdot [O_i] \end{aligned} \right. \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{aligned} [C_i C_s]' &= a[C_i] \cdot [C] \end{aligned} \right. \quad (2)$$

$$\left\{ \begin{aligned} [C_i O_i]' &= b[C_i] \cdot [O_i] \end{aligned} \right. \quad (3)$$

где $[C_i]'$, $[C_i C_s]'$, $[C_i O_i]'$ – скорости изменения концентраций междуузельного углерода (уровень $E_c - 0,12$ эВ), комплекса междуузельный углерод–

углерод в узле (уровень $E_c - 0,17$ эВ) и комплекса междуузельный углерод–междуузельный кислород (уровень $E_v + 0,34$ эВ). Экспериментально можно измерить скорость отжига междуузельного углерода $[C_i]'$ _{exp}, его начальную концентрацию $[C_i]_0$ и конечную концентрацию комплекса $C_i C_s$ – $[C_i C_s]'$ _{exp}. Из уравнений (1)–(3) могут быть получены следующие соотношения:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{[C_i C_s]'}{[C_i O_i]'} &= \frac{[C_i C_s]'}{[C_i]'} \cdot \frac{[C_i]'}{[C_i O_i]'} \\ &= \frac{[C_i C_s]'}{[C_i]'} \cdot \frac{[C_i]'}{[C_i]'} \cdot \frac{[C_i]'}{[C_i O_i]'} \end{aligned} \right. \quad (4)$$

$$\left\{ \begin{aligned} [C_i C_s]' + [C_i O_i]' &= -[C_i]'\cdot \frac{[C_i]'}{[C_i O_i]'} \end{aligned} \right. \quad (5)$$

Из (1)–(5) мы можем определить $a[C_s]$ и $b[O_i]$. Если имеются материалы с известными концентрациями кислорода и углерода, то можно определить коэффициенты a и b , которые затем можно использовать для определения концентраций этих примесей в других материалах.

Такая работа была проделана ранее с применением измерений ИК-поглощения [6,7], измерений температурных зависимостей эффекта Холла [5] и емкостной спектроскопии глубоких уровней [6]. Экспериментальные данные этих работ несколько отличаются друг друга (Рис. 1).

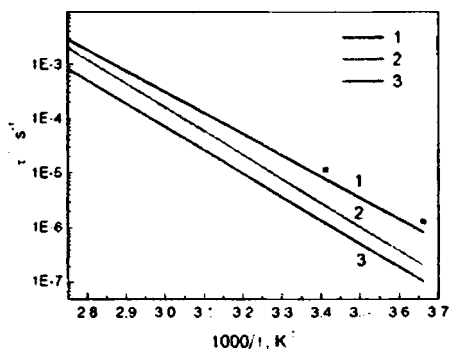


Рис.1. Сравнение калибровок обратного времени отжига для $[O_i] = 10^{16}$ см⁻³, полученных в различных работах: [5] – (1), [3] – (2), [6] – (3).

Как видно из рисунка расхождение калибровок, приведенных различными авторами, может составлять порядок величины $[O_i]$.

Определение малых концентраций примеси кислорода основано на экстраполяции калибро-

точных данных о времени жизни C_i по отношению к захвату межзельным кислородом в область более высоких температур. Эта экстраполяция основана на выполнении одного и того же закона Аррениуса для a и b .

Скорость захвата атомами кислорода пропорциональна концентрации кислорода и его можно нормировать на определенное ее значение (мы выбрали нормировочное значение $[O_i]=10^{16} \text{ см}^{-3}$).

Согласно экспериментальным данным различных авторов значения энергии активации отжига E_{ann} лежат в интервале от 0,73 до 0,88 эВ. Этот разброс довольно существенен. Экстраполяция на $\sim 50^\circ \text{C}$ приводит к изменению определяемого этим методом значения концентрации кислорода в ~ 2 раза. Поэтому одной из первых задач, которые нужно решить для того, чтобы можно было использовать предлагаемый метод – это устранить неопределенность в энергии отжига E_{ann} .

На основании изложенного выше можно сформировать несколько задач, которые необходимо решить для того, чтобы можно было применять метод исследования кинетики захвата межзельного углерода для определения малых концентраций остаточных примесей. Одна из них – это, является ли достаточной модель (1) и (3) для описания процессов отжига C_i в реальных структурах. Вторая задача состоит в определении энергии активации, определяющих кинетику этих процессов. Третья задача заключается в выборе калибровки для коэффициентов захвата межзельного углерода другими примесями.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В работе использовались тестовые детекторные структуры, изготовленные на основе кремния с удельным сопротивлением 4 кОм·см (изготовитель – SiS, Эрфурт, Германия) и 1 и 2 кОм·см (изготовитель ST Microelectronics, Катанья, Италия). Структуры, изготовленные в Эрфурте будем сокращенно обозначать как С-диоды, а изготовленные в Катанье – как W-диоды. Оба типа диодов имели структуру p^+-n-p^+ типа. Области сильного легирования (p^+ и n^+) располагались по обе стороны пластины и были получены ионной имплантацией. Область p^+ типа, располагающаяся на лицевой стороне пластины, имела размеры $5 \times 5 \text{ мм}^2$ и была окружена охранным кольцом. Часть С-диодов была изготовлена из пластин зонного кремния, прошедшего предварительную термообработку при 1150°C в атмосфере кислорода. Эти диоды имели повышенное содержание примеси кислорода $\sim 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ вблизи поверхности и $1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в середине пластины, как было определено при помощи метода масс-спектропии вторичных ионов (ВИМС).

Все структуры облучались электронами с энергией 6 МэВ. Флюенс облучения С-диодов составлял $\Phi = 1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, а W-диодов – $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Изотермический отжиг проводился в интервале температур $0-75^\circ \text{C}$. Для определения энергии активации отжиг проводился последовательно при двух температурах. Доля C_i , отжигающегося

на первой стадии составляла 0,5-0,7 от его исходной концентрации.

Как показали результаты исследований С-диодов с повышенной концентрацией кислорода, отжиг C_i проходит по экспоненциальному закону.

Увеличение концентрации ловушки с уровнем $E_c - 0,17 \text{ эВ}$ за счет образования комплекса C_i-C_s составляло $< 2\%$ от ее первоначальной концентрации (см. Рис. 2). То есть отжиг происходил практически полностью вследствие взаимодействия с межзельным кислородом и сопровождался образованием комплекса C_i-O_i . Это видно из Рис. 2, на котором наблюдается увеличение концентрации ловушек дырок $E_v + 0,36 \text{ эВ}$

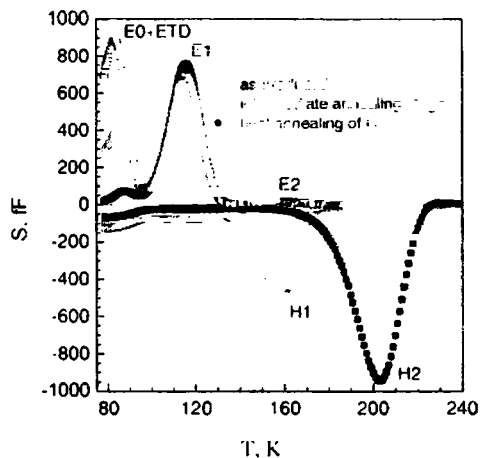


Рис.2. Спектры DLTS для диода с высоким содержанием кислорода на различных стадиях отжига межзельного углерода (ловушки E0 и H1). Ловушка ETD соответствует термодонарам, E1 – комплексу кислород-вакансия, ловушка H2 – комплексу межзельный углерод-межзельный углерод.

Зная концентрацию кислорода можно сравнить наши данные (точки на Рис. 1) с результатами работ других авторов. Видно, что наилучшее совпадение имеет место с результатами работы [5]. Экспериментально определенная энергия активации составила 0,76 эВ, что также очень близко к данным [5].

Однако при использовании С-диодов с малым содержанием кислорода для энергии активации было получено меньшее значение – $E_{\text{ann}} = 0,69 \text{ эВ}$. При этом кинетика отжига все еще достаточно хорошо описывалась экспоненциальным законом. Исследования W-диодов показали наличие отклонений от закона одной экспоненты, а определенная при этом энергия активации отжига составила $E_{\text{ann}} = 0,59 \text{ эВ}$.

Из анализа процедуры изготовления диодов следует, что на стадии термического окисления кислород может проникать в базу диодов и будет иметь неоднородное распределение. Повышенная концентрация кислорода $[O_i]$ ожидается возле поверхности, с последующим уменьшением $[O_i]$ вглубь диода. Поэтому было высказано предположение, что именно неоднородное распределение кислорода и явилось причиной неэкспоненциальной кинетики отжига и заниженной энергии активации отжига для бескислородных диодов.

Для проверки этого предположения нами был поставлен дополнительный эксперимент. После уменьшения концентрации $[C_i]$ в 2 раза в одном W-диоде был проведен тест на однородность распределения различных ловушек. Результаты этого теста представлены на Рис. 3.

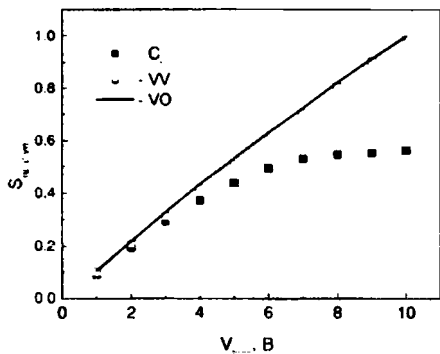


Рис.3. Зависимость амплитуды сигнала DLTS (S) от амплитуды импульса заполнения (ΔV). 1 – ловушка E0, 2 – ловушка E1, 3 – ловушка E025 (дивакансия)

Как видно из Рис. 3, ловушки E1 и E025 имеют почти линейную зависимость от амплитуды импульса заполнения. Этот факт свидетельствует об их однородном распределении [8]. Ловушка E0, связанная с C_i , имеет зависимость характерную для дефекта, концентрация которого возрастает при увеличении расстояния от р-п перехода [8]. То есть, в областях близких к поверхности кристалла наблюдается более полный отжиг C_i .

Этот вывод подтверждается исследованиями кинетики отжига C_i на разных глубинах (Рис. 4).

Как видно из Рис. 4, скорость отжига в приповерхностных областях в ~ 3 раза выше, чем в объеме кристалла. То есть при определении энергии активации отжига в диодах, прошедших стадию высокотемпературного окисления, следует учитывать зависимость $\tau_{nn}^{-1} = f(d)$, где d – расстояние от р-п перехода. Учет этой зависимости позволил исправить низкие значения энергии E_{ann} . Уточненные значения находятся в интервале 0,76–0,80 эВ, что согласуется с данными [5].

Заключение

Таким образом, можно сделать вывод, что модель определения содержания кислорода в де-

текторах, описываемая уравнениями (1)–(3), должна быть дополнена предположением о неоднородном распределении кислорода. Соответственно, следует проводить DLTS исследования при различных напряжениях смещения и с различными амплитудами заполняющих импульсов. Это позволяет получить дополнительную информацию о влиянии технологических процессов на распределение примесей в полупроводниковых структурах.

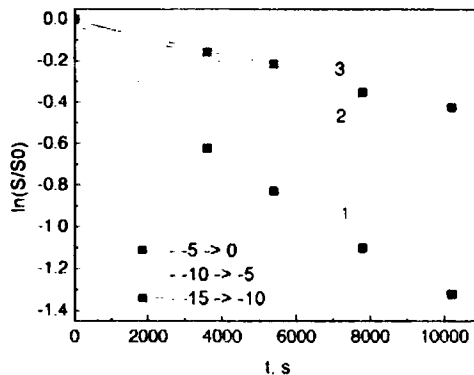


Рис.4. Скорость исчезновения сигнала DLTS ловушки E0 (S) в результате отжига при 60 °С. Измерения проводились при различных напряжениях смещения: 1 – $V_{bias} = -5$ В, 2 – $V_{bias} = -10$ В, 3 – $V_{bias} = -15$ В. Амплитуда импульса заполнения была во всех случаях одной и той же и составляла $\Delta V = 5$ В.

Список литературы

1. MacEvoy B.C., Santocchia A., Hall G. // *Physica B.* – 1999. – Vol. 273-274. – P.1045.
2. MacEvoy B.C., Hall G. // *Mater. Sci. Semicond. Processing.* – 2000. – Vol. 1. – P. 243.
3. Davies G. et al // *Semicond. Sci. Technol.* – 1987. – N 2. – P.524.
4. Davies G. and Newman R.C., *Handbook on Semiconductors*, edited by T.S. Moss (Elsevier Science, Amsterdam, 1994), Vol. 3b. P.1557.
5. Markevich V.P. and Murin L.I. // *Soviet Physics-Semiconductors.* – 1988. – Vol.22. – P. 574.
6. Benton J.L. et al., *MRS Symp. Proc.* – 1988. – Vol. 104. – P.85.
7. Song L W, Benson B W, Watkins G D. // *Phys. Rev. B.* – 1990. – Vol. 42. – P.5765.
8. Bourgoin J. and Lannoo M., *Point Defects in Semiconductors*, Springer, Berlin etc., 1983.

USE OF ELECTRON IRRADIATION TO DETERMINE OXYGEN CONTENT IN SILICON DETECTORS OF PARTICLES

L.F.Makarenko¹, S.B.Lastovski², V.A.Gurinovich²

¹Belarusian State University, Minsk, Belarus

²Institute of Solid State and Semiconductor Physics, Minsk, Belarus

Capability to determine oxygen content in silicon detectors of particles is considered using electron irradiation and consequent annealing at temperatures 270-350 K. It has been shown that in combination with the method of Deep Level Transient Spectroscopy this method allows to determine oxygen concentration profile. The main factor which restricts the utilizing of this method is the lack of reliable calibration for coefficients of interstitial carbon interaction with other impurities.

РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПЛЕНКАХ ХАЛЬКОПИРИТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

А.В.Мудрый¹⁾, В.Ф.Гременок¹⁾, А.В.Иванюкович¹⁾, М.В.Якушев²⁾, Я.В.Феофанов²⁾

¹⁾ Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси,

ул. П.Бровки 17, 220072 Минск, Беларусь, тел. 284-12-29, mudryi@ifftp.bas-net.by

²⁾ Стратклайдский университет, ул. Роттенроу 107, G40NG Глазго, Великобритания, тел. 44 (141) 548-33-74 michael.yakushev@strath.ac.uk

При 4.2 К в спектрах фотолюминесценции пленок $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, облученных электронами с энергией 5 МэВ, обнаружены полосы 0.93 и 0.79 эВ, обусловленные излучательной рекомбинацией неравновесных носителей заряда на радиационных дефектах. Определено положение энергетических уровней дефектов и обсуждается их природа.

Введение

Создание высокоэффективных солнечных элементов на основе $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) является актуальной научно-технической задачей современной полупроводниковой фотоэнергетики [1,2]. Достигнутое к настоящему времени значение к.п.д. для солнечных элементов на основе CIGS составляет ~ 19.2% [3]. При этом, особое внимание уделяется созданию радиационно-стойких полупроводниковых фотопреобразователей, способных надежно и долговечно функционировать в условиях воздействия проникающей радиации, в частности, космосе [4,5]. Наиболее распространенным способом определения критериев радиационной стойкости солнечных элементов и пленок CIGS в наземных условиях является изучение деградации их параметров и физических свойств при воздействии высокоэнергетических протонов и электронов [6,7]. В настоящей работе описаны эксперименты по установлению природы радиационных дефектов при высокоэнергетическом электронном облучении в пленках CIGS обычно используемых при серийном производстве солнечных элементов с к.п.д. ~ 12 – 14 % [8]. Впервые для определения влияния воздействия электронов на CIGS соединения использован неразрушающий спектроскопический метод (люминесценция) позволяющий регистрировать образование энергетических уровней в запрещенной зоне и проводить идентификацию типа образуемых дефектов на атомарном уровне.

Методика эксперимента

В данной работе исследовались тонкие (~ 1 мкм) пленки CIGS р-типа проводимости, выращенные непосредственно на стеклянных подложках или на тонком слое молибдена, предварительно напыленном на стекло. Элементный состав пленок определялся с использованием рент-

геноспектрального анализа (РСА) и сканирующей Оже-электронной спектроскопии (СОЭС). Облучение электронами с энергией 5 МэВ проводилось на линейном ускорителе дозой ~ 10^{18} см⁻² при температуре менее 50 °С. Плотность потока электронов составляла ~ $2 \cdot 10^{12}$ см⁻² сек⁻¹. Спектры фотолюминесценции и оптического пропускания регистрировались по методике описанной в [9].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Элементный состав пленок CIGS, определенный с использованием РСА (усреднение проводилось по трём измерениям в разных частях образцов) и СОЭС (усреднение проводилось по измерениям концентрации на каждой стадии послойного распыления плёнки) приведен в Таблице 1. В этой таблице указано также соотношение разных элементов для этих методов измерения. На рис. 1 показана зависимость распределения элементов по толщине плёнки CIGS, полученная с использованием СОЭС. Как видно атомы Se и Cu распределены практически однородно по толщине пленки. В то же время атомы In и Ga распределены неравномерно и их концентрация уменьшается и увеличивается вглубь от поверхности, соответственно. На рис. 2 приведена морфология поверхности и поперечный разрез поликристаллической пленки CIGS, полученная с использованием сканирующей электронной микроскопии. Как видно для пленок характерен крупный размер отдельных кристаллитов ~ 1-1.5 мкм, а поверхностный слой является однородным с шероховатостью < 0.1 мкм. Контуры отдельных кристаллитов размыты, очертания не четкие, а на поверхности пленки наблюдаются отдельные ячейки с размерами ~ 0.05 - 0.2 мкм.

Таблица 1. Элементный состав пленок CIGS (образец UMS 0071-2) по данным РСА и СОЭС, $(\text{Se}/\text{M} = [\text{Se}]/([\text{Cu}] + [\text{Ga}] + [\text{In}]))$

Метод измерения	Cu ат. %	In ат. %	Ga ат. %	Se ат. %	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)	Se/M
РСА	25.19	20.87	5.70	48.24	0.948	0.214	0.932
СОЭС	24.95	19.95	6.58	48.52	0.940	0.248	0.942

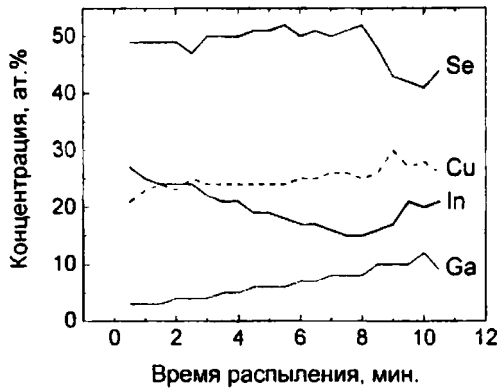


Рис.1. Профиль распределения атомов по толщине пленки CIGS по данным СОЭС.

В качестве примера на рис. 3 представлен спектр пропускания пленки CIGS, измеренный при комнатной температуре. Как видно спектр характеризуется относительно высоким пропусканием, наличием интерференции и резким краем фундаментального поглощения, что свидетельствует о структурном совершенстве пленок. На вставке показана зависимость квадрата коэффициента поглощения (α^2) от энергии фотонов ($h\nu$), позволившая определить значение ширины запрещенной зоны (E_g) из выражения $\alpha \sim A \cdot (h\nu - E_g)^{1/2}$, где A - константа. При расчете α учитывалось многократное внутреннее отражение, а коэффициент отражения (R) измеренный нами в спектральной области 600 – 1300 нм составлял $R \sim 0.22$. По данным поглощения значение ширины запрещенной зоны E_g при комнатной температуре составляло ~ 1.24 эВ и при 4.2 К ~ 1.28 эВ.



Рис.2. Морфология поверхности (а) и фрагмент поперечного скола (б) пленки CIGS.

На рис. 4 представлены спектры фотolumинесценции необлученной (а) и облученной пленки CIGS для разных уровней возбуждения (б-д), снятые при 4.2 К. Как видно для спектров ФЛ необлученных пленок характерно присутствие широкой полосы 1.03 эВ с полушириной $\Gamma \sim 65$ мэВ, обусловленной близкраевой люминесценцией [10-12].

При комнатной температуре полоса имеет полуширину $\Gamma \sim 100$ мэВ и спектральное положение вблизи 1.09 эВ. Относительный сдвиг полосы при изменении интенсивности возбуждения в 10 раз

составлял ~ 15 мэВ при 4.2 К. В качестве примера на рис. 4а приведены спектры ФЛ необлученной пленки для двух интенсивностей возбуждения. Высокоэнергетическое смещение полос при увеличении уровня возбуждения обычно характерно для донорно-акцепторной рекомбинации или излучательной рекомбинации с участием хвостов

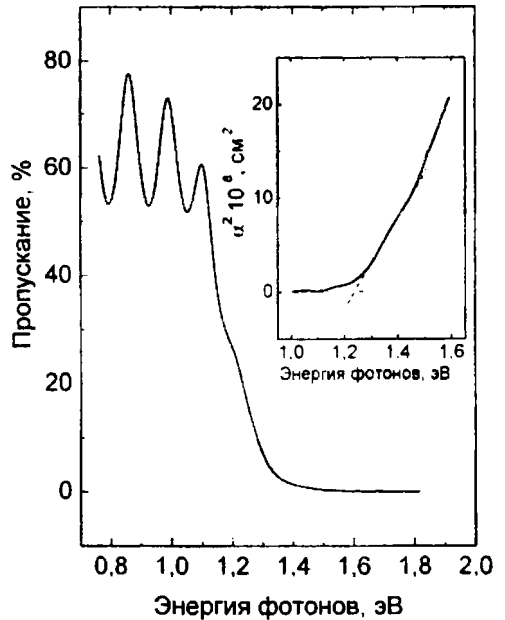


Рис.3. Спектр пропускания пленки CIGS. На вставке показана зависимость квадрата коэффициента поглощения от энергии фотонов.

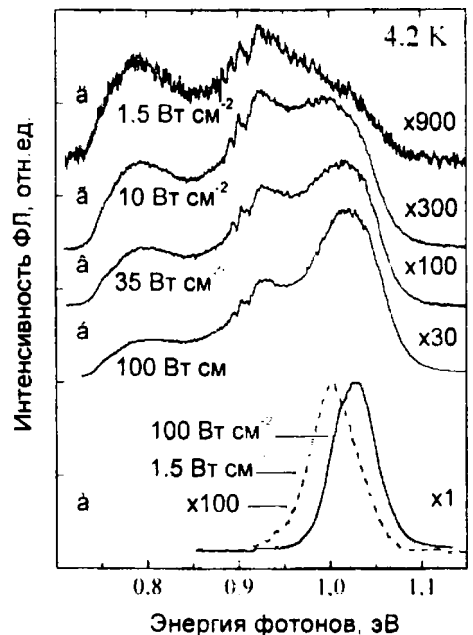


Рис.4. Спектры фотolumинесценции необлученной пленки (а) и облученной электронами для разных интенсивностей возбуждения (б-д). плотность состояний вблизи зон в разупорядоченных сильнолегированных халькопиритных материалах [10-12].

При облучении пленок CIGS электронами дозой $\sim 10^{19}$ см⁻² происходит сильное уменьшение интенсивности близкраевой люминесценции приблизительно в 30 раз (соответствующие коэффициенты усиления указаны возле спектров) и одновременно с этим в спектрах ФЛ появляются две широкие низкоэнергетические полосы с максимумами 0.93 и 0.79 эВ, обусловленные излучательной рекомбинацией на радиационных дефектах. Общее уменьшение интенсивности полосы 1.03 эВ обусловлено двумя факторами – образованием радиационных дефектов, являющихся эффективными центрами безызлучательной рекомбинации и образованием новых центров излучательной рекомбинации (полосы 0.93 и 0.79 эВ), т.е. относительным перераспределением интенсивности краевой полосы и полос от новых центров излучательной рекомбинации. Из рис. 4 видно, что с уменьшением интенсивности возбуждения происходит относительное уменьшение интенсивности близкраевой полосы 1.03 эВ и ее низкоэнергетическое смещение по величине соответствующее смещению этой полосы в необлученных пленках. Относительного перераспределения интенсивности полос 0.93 и 0.79 эВ и их сдвига от уровня возбуждения не наблюдалось. В связи с этим предполагается, что полосы 0.93 и 0.79 эВ обусловлены оптическими переходами электронов из зоны проводимости на глубокие акцепторные уровни ~ 0.35 и 0.48 эВ, соответственно. Наиболее вероятно, что при электронном облучении образуются собственные структурные дефекты Cu_{In} и V_{In} , с уровнями 0.35 и 0.48 эВ, соответственно. Такая интерпретация основывается на теоретических квантово-химических расчетах, термодинамических оценках и экспериментально определенном положении энергетических уровней в запрещенной зоне для собственных структурных дефектов в халькопиритном соединении CuInSe_2 [13].

Выражаем благодарность сотрудникам Штутгартского университета (Германия) Х. Шоку, У. Рау и К. Вейнерт за предоставление пленок CIGS для оптических исследований. Работа выполнена при поддержке INTAS (проект 01-283) и БРФФИ (проект Ф05МС-030).

Список литературы

1. Goetzberger A., Hebling C., Schock H.W. // Mater. Science Engineering – 2003. – V. R40. – P.1.
2. Andersson B.A. // Prog. Photovolt.: Res. Appl. – 2000. – V. 8. – P.61.
3. Ramanathan K., Contreras M.A., Perkins C.L., Asher S., Hasoon F.S., Keane J., Young D., Romero M., Metzger W., Noufi R., Ward J., Duda A. // Prog. Photovolt.: Res. Appl. – 2003. – V. 11. – P.225.
4. Yamaguchi U. // J.Appl. Phys. – 1995. – V. 78. – P.1476.
5. Messenger S., Walters R., Summers G., Morton T., La Roche G., Signorini C., Anzawa O., Matsuda S. // Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, UK – 2000. – P.974.
6. Jasenek A., Rau U., Hahn T., Hanna G., Schmidt M., Hartmann M., Schock H.W., Werner J.H., Schattat B., Kraft S., Schmid K.H., Bolse W. // Appl. Phys. A – 2000. – V. 70. – P.677.
7. Lee H.S., Okada H., Wakahara A., Yoshida A., Ohshima T., Itoh H. // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 94. – P.276.
8. Rau U., Schock H.W. // Appl. Phys. A – 1999. – V. 69. – P.131.
9. Mudryi A.V., Victorov I.A., Gremenok V.F., Patuk A.I., Shakin I.A., Yakuchev M.V. // Thin Solid Films – 2003. – V. 431-432. – P.197.
10. Krustok J., Collan H., Yakuchev M., Hjelt K. // Physica Scripta – 1999. – V. T79. – P.179.
11. Dirnstorfer I., Wagner Mt., Hofmann D.M., Lampert M.D., Karg F., Meyer B.K. // Phys. Stat. Sol. (a) – 1998. – V. 163. – P.168.
12. Yakuchev M.V., Martin R.W., Urquhart F., Mudryi A.V., Schock H.W., Krustok J., Pilkington R.D., Hill A.E., Tomlinson R.D. // Jpn. J. Appl. Phys. 39 – 2000. – V. 39 (Suppl. 39-1). – P.320.
13. Zhang S.B., Wei S.H., Zunger A., Katayama-Yoshida H. // Phys. Rev. B – 1998. – V. 57. – P.9642.

RADIATION EFFECTS IN $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ CHALCOPYRITE COMPOUNDS AFTER ELECTRON IRRADIATION.

A.V.Mudryi¹⁾, V.F.Gremenok¹⁾, A.V.Ivaniukovich¹⁾, M.V.Yakushev²⁾, Y.V.Feofanov²⁾,

¹⁾ Institute of Solid State and Semiconductor Physics, National Academy of Science of Belarus, 17.P.Brovki st., 220072 Minsk, Belarus, tel. 284-12-29, mudryi@ifftp.bas-net.by

²⁾ Strathclyde University, 107 Rottenrow, G4 0NG Glasgow, UK, tel. 44 (141) 548-33-74, michael.yakushev@strath.ac.uk

The influence of high-energy electron irradiation (5 MeV , 10^{18} cm^{-2}) on the photoluminescence properties of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films has been investigated. The broad photoluminescence bands at 0.93 eV and at 0.79 eV which appears after electron irradiation due to the optical transitions involving deep acceptors Cu_{In} and V_{In} , respectively.

ОБРАЗОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ CuInSe_2 ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

А.В.Мудрый¹⁾, А.В.Иванюкович¹⁾, М.В.Якушев²⁾, Я.В.Феофанов²⁾

¹⁾ Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси,

ул. П.Бровки 17, 220072 Минск, Беларусь, тел. 284-12-29, mudryi@ifftp.bas-net.by

²⁾ Стратклайдский университет, ул. Роттенроу 107, G40NG Глазго, Великобритания, тел. 44 (141) 548-33-74 michael.yakushev@strath.ac.uk

С использованием низкотемпературной (4.2 К) фотолюминесценции изучены процессы радиационного дефектообразования в структурно-совершенных монокристаллах CuInSe_2 . Обнаружены оптически активные радиационные дефекты, ответственные за появление в спектрах люминесценции линий ~ 1.0215, 1.0102 и 0.9909 эВ.

Введение

Возросший в последние годы интерес к изучению физических свойств халькопиритных полупроводников CuInSe_2 (CIS) и твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) обусловлен их широким использованием при изготовлении высокоэффективных солнечных элементов [1]. К.п.д. солнечных фотопреобразователей на основе соединений CIS достиг значения ~ 19.2 % [2]. Особая роль при этом отводится исследованию влияния проникающей радиации (электроны, гамма-кванты ^{60}Co , протоны) на параметры солнечных элементов и физические свойства этих материалов [3-6]. Эксперименты по радиационному испытанию солнечных элементов и материалов в космосе [6] и лабораторных условиях [3-5] показали их повышенную стойкость к воздействию радиации по сравнению с известными полупроводниковыми материалами Si, GaAs, InP и т.д. [5]. Изменение характеристик солнечных элементов и основных физических параметров материала было обнаружено лишь при высоких дозах облучения, в частности, при дозах больше 10^{17} см⁻² для электронов с энергией 1 МэВ [3]. Существующая на сегодняшний день ограниченная информация о процессах образования и природе радиационных дефектов сдерживает практическое использование солнечных элементов на основе соединений CIS и CIGS в условиях радиационного воздействия и, прежде всего, их применение в космосе.

В настоящей работе приведены новые данные по изучению процессов радиационного дефектообразования в монокристаллах CIS при воздействии высокоэнергетических электронов.

Методика эксперимента

Объектом исследования являлись структурно-совершенные монокристаллы CIS p-типа проводимости, выращенные по методу Бриджмена. Элементный состав определялся с использованием рентгеноспектрального анализа и сканирующей Оже-электронной спектроскопии. Анализ показал стехиометрический состав соединения CIS с соотношением элементов: Cu (25.2 ат. %), In (24.7 ат. %) и Se (50.1 ат. %). Облучение электронами с энергией 5 МэВ проводилось на линейном ускорителе в диапазоне доз $5 \cdot 10^{15} - 10^{18}$ см⁻² при температурах менее 50 °С. Плотность потока электронов составляла $2 \cdot 10^{12}$ см⁻²·сек⁻¹. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистриро-

вались при температуре 4.2 К по методике описанной в [7].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В качестве примера на рис. 1 приведены типичные спектры ФЛ, характерные для качественных структурно-совершенных монокристаллов CIS (рис. 1 а), а также кристаллов, облученных различными дозами электронов (рис. 1 б, в, г).

Для спектров ФЛ исходных образцов характерно присутствие нескольких широких полос $P \sim 0.972$ эВ и $K \sim 0.902$ эВ с сопутствующими им колебательными повторениями по частоте продольного оптического фона $LO \sim 29$ мЭВ –

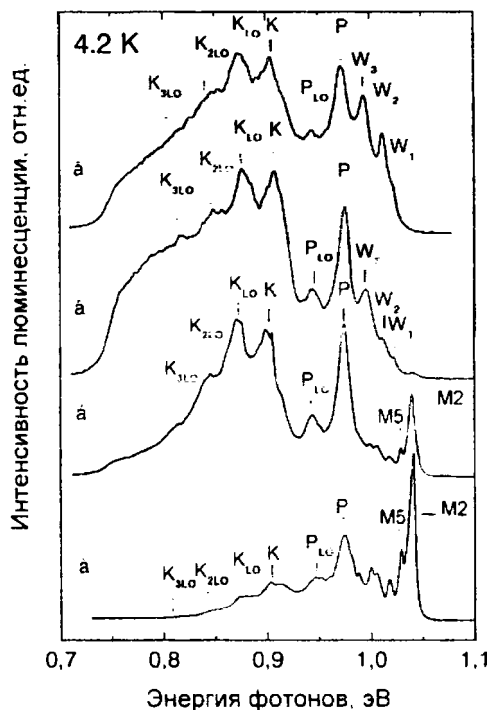


Рис.1. Спектры ФЛ необлученных кристаллов CIS (а) и кристаллов, облученных различными дозами электронов: $5 \cdot 10^{15}$ см⁻² (б), $5 \cdot 10^{17}$ см⁻² (в), 10^{18} см⁻² (г).

$P_{LO} \sim 943$ эВ и $K_{LO} \sim 0.873$ эВ, $K_{2LO} \sim 844$ эВ, $K_{3LO} \sim 815$ эВ, соответственно. В соответствие с ранее сделанной нами интерпретацией полоса P

может быть отнесена к переходу электронов на акцепторные уровни ~ 77 мэВ, обусловленные атомами меди в положении замещения индия (Cu_{In}) [7]. Полоса К обусловлена оптическими переходами электронов на глубокие акцепторные уровни ~ 147 мэВ междоузельных атомов селена (Se_i) [7]. Из рис. 1 видно, что в спектральной области > 0.98 эВ присутствует ряд узких линий люминесценции. Наиболее отчетливо эта область спектра представлена на рис. 2а.

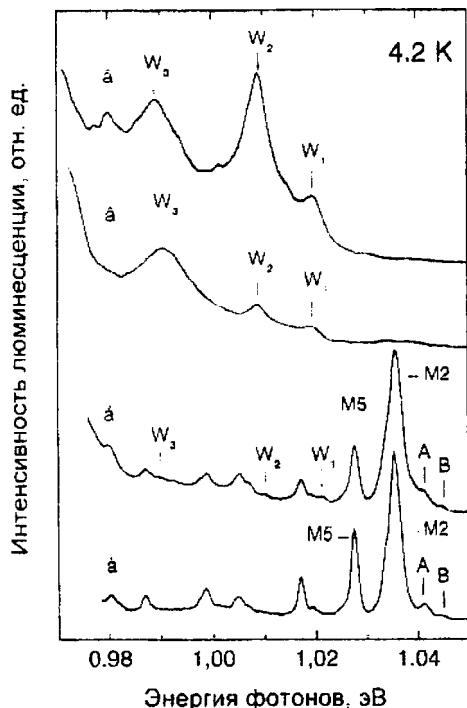


Рис.2. Высокоэнергетическая область спектров ФЛ необлученных кристаллов CIS (а) и кристаллов, облученных различными дозами электронов: $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (б), $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (в), 10^{18} см^{-2} (г).

В спектрах ФЛ наблюдаются линии А ~ 1.0412 эВ и В ~ 1.0444 эВ, обусловленные рекомбинацией свободных экситонов и узкие линии с полушириной $\Gamma \sim 1 - 2$ мэВ, связанные с рекомбинацией экситонов локализованных на мелких донорах или акцепторах: 1.3555 эВ, 1.0277 эВ, 1.0174 эВ, 1.0051 эВ, 0.9989 эВ, 0.9868 эВ, 0.9804 эВ [8,9].

Эксперименты показали значительное изменение в спектрах ФЛ кристаллов CIS при облучении электронами. Основные эффекты при воздействии электронов заключаются в следующем: происходит уменьшение интенсивности близкромовой люминесценции, т.е. линий свободных и связанных экситонов (А, В, М2, М5 и др.) при увеличении дозы облучения (рис. 1, рис. 2 и рис. 4); возрастает интенсивность К и Р полос и увеличивается интенсивность сплошного фона в области 0.75 - 1.00 эВ при увеличении дозы облучения, рис. 1 б - г; появляются новые линии люминесценции $W_1 \sim 1.0215$ эВ, $W_2 \sim 1.0102$ эВ и $W_3 \sim 0.9909$ эВ, обусловленные образованием оптически активных радиационных дефектов и возрастает их интенсивность по мере увеличения дозы облучения, рис. 4; происходит низкоэнерге-

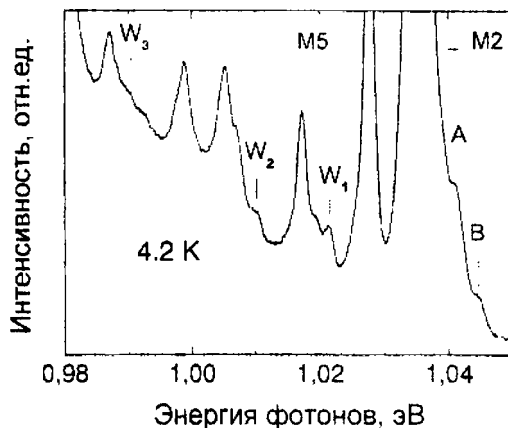


Рис.3. Высокоэнергетическая область спектров ФЛ кристаллов CIS, облученных электронами дозой $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

тическое смещение максимумов всех линий и полос А, В, М2, М5, К, Р и т. д. приблизительно на 2 мэВ при увеличении дозы облучения от $5 \cdot 10^{16}$ до 10^{18} см^{-2} ; происходит уширение и низкоэнергетическое смещение приблизительно на 2 мэВ линий $W_1 - W_3$ при дозах облучения $> 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Как видно из рис. 1 в общем по мере увеличения дозы облучения происходит относительное перераспределение люминесценции в высокоэнергетической и низкоэнергетической областях спектра с преимущественным доминированием полосы К при дозах $> 10^{16} \text{ см}^{-2}$, т.е. возрастает вероятность рекомбинации неравновесных носителей заряда через глубокие энергетические уровни в облученных кристаллах CIS. Наиболее значительным представляется появление новых линий $W_1 - W_3$, связанных с радиационными дефектами точечного типа, предположительно собственными структурными дефектами кристаллической решетки CIS. При этом нам удалось обнаружить формирование радиационных дефектов уже при малых дозах облучения (рис. 2 б и рис. 3), т.е. при дозах на порядок меньших в отличие от результатов работ [3,5]. Основываясь на теоретических оценках энергии образования дефектов и энергии их уровней в запрещенной зоне CIS [10] наиболее

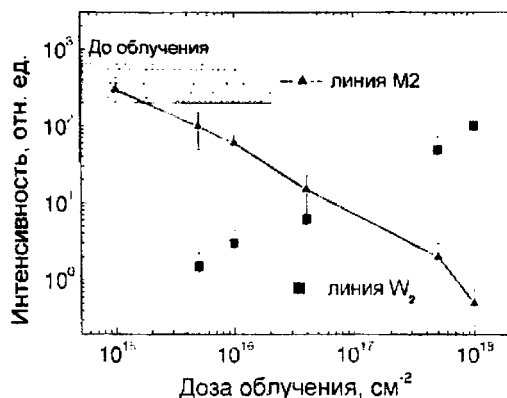


Рис.4. Зависимость интенсивности линий М2 и W в спектрах ФЛ от дозы облучения электронами.

предпочтительно отнесение линий W_1 , W_2 и W_3 к излучательной рекомбинации экситонов, локализованных на радиационных дефектах точечного типа V_{Cu} , V_{Se} и $(Cu_{In} + Cu_i)$ парах, соответственно. Эффекты понижения энергии всех оптических переходов (A, B, M2, M5, W_1 , W_2 , W_3 , K, P и т. д.) и уширения соответствующих спектральных линий могут быть объяснены значительным увеличением концентрации радиационных дефектов при увеличении дозы облучения в диапазоне $5 \cdot 10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-2}$ и развитием внутренних напряжений в кристаллах CIS. Аналогичные эффекты для линий свободных и связанных экситонов были обнаружены нами ранее при изучении влияния отклонения от стехиометрического состава в зависимости от условий роста кристаллов CIS. Эти эффекты были также объяснены образованием различных собственных дефектов и созданием внутренних напряжений из-за нарушения стехиометрии кристаллов [11]. Основной причиной повышенной радиационной стойкости халькопиритных соединений CIS и CIGS [3,5], по нашему мнению, является высокая концентрация дефектов в выращенных плёнках и кристаллах, образуемых из-за отклонения от стехиометрического состава. В связи с этим значительная часть, создаваемых при облучении точечных дефектов идёт на залечивание исходных ростовых дефектов, что и обуславливает кажущуюся повышенную стойкость соединений CIS и CIGS. Как показали результаты настоящей работы в структурно совершенном материале CIS возможно образование радиационных дефектов при более низких дозах облучения, поскольку в этих кристаллах значительно снижена исходная концентрация ростовых дефектов.

Заключение

Впервые обнаружены радиационные дефекты точечного типа, являющиеся эффективными каналами излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда. Установлено что ра-

диационные дефекты обуславливают появление в спектрах ФЛ относительно интенсивных линий $W_1 \sim 1.0215 \text{ эВ}$, $W_2 \sim 1.0102 \text{ эВ}$ и $W_3 \sim 0.9909 \text{ эВ}$. Установлено, что изменение оптических свойств высококачественных монокристаллов CIS происходит при малых дозах электронного облучения $\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

Работа выполнена при поддержке INTAS (проект 01-283) и БРФФИ (проект Ф05MC-030).

Список литературы

1. Green M.A., Emery K., King D.L., Igari S., Warta W. // Prog. Photovolt.: Res. Appl. – 2003. – V. 11. – P.347.
2. Ramanathan K., Contreras M.A., Perkins C.L., Asher S., Hasoon F.S., Keane J., Young D., Romero M., Metzger W., Noufi R., Ward J., Duda A. // Prog. Photovolt.: Res. Appl. – 2003. – V. 11. – P.225.
3. Jasenek A., Rau U., Hahn T., Hanna G., Schmidt M., Hartmann M., Schock H.W., Werner J.H., Schattat B., Kraft S., Schmid K.H., Bolse W. // Appl. Phys. A. – 2000. – V. 70. – P.677.
4. Akaki Y., Yoshino K., Ikari T., Kawakita S., Imaizumi M., Niki S., Sakurai K., Ishizuka S., Ohshima T. // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 85. – P.1347.
5. Yamaguchi U. // J. Appl. Phys. – 1995. – V. 78. – P.1476.
6. Messenger S., Walters R., Summers G., Morton T., La Roche G., Signorini C., Anzawa O., Matsuda S. // Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, UK. – 2000. – P.974.
7. Yakushev M.V., Mudryi A.V., Gremenok V.F., Zaleski V.B., Romanov P.I., Feofanov Y.V., Martin R.W., Tomlinson R.D. // J. Phys. Chem. Solids. – 2003. – V. 64. – P.2005.
8. Mudryi A.V., Yakushev M.V., Tomlinson R.D., Hill A.E., Pilkington R.D., Bodnar I.V., Viktorov I.A., Gremenok V.F., // Jpn. J. Appl. Phys. – 2000. – V. 39. Suppl. 39-1 – P.92
9. Mudryi A.V., Yakushev M.V., Tomlinson R.D., Hill A.E., Pilkington R.D., Bodnar I.V., Viktorov I.A., Gremenok V.F., // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V. 77. – P.2542.
10. Zhang S.B., Wei S.H., Zunger A., Katayama-Yoshida H. // Phys. Rev. B. – 1998. – V. 57. – P.9642.
11. Yakushev M.V., Mudryi A.V., Tomlinson R.D. // Appl. Phys. Lett. – 2003. – V. 82. – P.3233.

DEFECT GENERATION IN $CuInSe_2$ SINGLE CRYSTALS BY HIGH-ENERGY ELECTRON IRRADIATION

A.V.Mudryi¹⁾, A.V.Ivaniukovich¹⁾, M.V.Yakushev²⁾, Y.V.Feofanov²⁾

¹⁾Institute of Solid State and Semiconductor Physics, National Academy of Science of Belarus, 17 P.Brovki st., 220072 Minsk, Belarus, tel. 284-12-29, mudryi@ifftp.bas-net.by

²⁾Strathclyde University, 107.Rottenrow,G4 ONG Glasgow, UK, tel. 44 (141) 548-33-74, michael.yakushev@strath.ac.uk

The electron irradiation induced defects in $CuInSe_2$ single crystals were detected using the low-temperature (4.2 K) photoluminescence. Three peaks at 1.0215, 1.0102 and 0.9909 eV in the near-band edge region associated with point radiation defects have been revealed.

ВОЗДЕЙСТВИЕ ПРОТОНОВ С ЭНЕРГИЕЙ 380 кэВ НА ПЛЕНКИ ХАЛЬКОПИРИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

А.В.Мудрый¹⁾, А.В.Иванюкович¹⁾, М.В.Якушев²⁾, Я.В.Феофанов²⁾,
В.С.Куликаускас³⁾, В.С.Черныш³⁾

¹⁾ Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси,

ул. П.Бровки 17, 220072 Минск, Беларусь, тел. 284-12-29, mudryi@ifftp.bas-net.by

²⁾ Стратклайдский университет, ул. Роттенроу 107, G40NG Глазго, Великобритания,
тел. 44 (141) 548-33-74 michael.yakushev@strath.ac.uk

³⁾ Научно-исследовательский институт ядерной физики МГУ им. Д.В. Скобельцына, Воробьевы горы, 119992 Москва, Россия, тел. 7(095)939-29-89, chernysh@phys.msu.ru

С использованием низкотемпературной (4.2 - 78 К) фотолюминесценции исследованы процессы образования дефектов в пленках $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ при облучении протонами с энергией 380 кэВ. Обнаружено образование центров люминесценции с глубокими уровнями ~ 410 мэВ и 470 мэВ.

Введение

Полупроводниковое соединение $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) является перспективным материалом для создания высокоэффективных солнечных элементов [1,2]. Достигнутые к настоящему времени значения к.п.д. фотопреобразователей на основе тонкопленочных структур CIGS составляют ~ 18.8 % [3] и 19.2 % [4]. Кроме того, это соединение обладает повышенной радиационной стойкостью к воздействию различных высокоэнергетических частиц – электроны, протоны и т.д. по сравнению с другими полупроводниками Si, GaAs, InP [5-8]. Однако процессы радиационного дефектообразования и причины повышенной стойкости к воздействию проникающей радиации практически не изучены. Это не позволяет в полной мере использовать преимущества соединения CIGS и достоверно прогнозировать радиационную стойкость солнечных элементов на его основе для использования в космосе [9,10].

В настоящей работе приведены новые данные по изучению процессов дефектообразования тонких пленок CIGS при воздействии протонов с энергией ~ 380 кэВ, т.е. энергии пучков протонов обычно используемых при тестировании солнечных элементов [10].

Методика эксперимента

Исследовались тонкие (~ 1 мкм) пленки CIGS р-типа проводимости, выращенные непосредственно на стеклянных подложках или на тонком слое молибдена, предварительно напыленном на стекло. Эти структуры обычно использовались при создании солнечных элементов в лабораторных условиях с к.п.д. ~ 12 - 14 % [1]. Элементный состав пленок определялся с использованием рентгеноспектрального анализа и вторичной ионной масспектрометрии и составил: Cu (24.4 ат. %), In (18.7 ат. %), Ga (7.1 ат. %) и Se (49.8 ат. %). Облучение протонами с энергией 380 кэВ проводилось в интервале доз $10^1 - 10^{15}$ см² при комнатной температуре. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались при 4.2 и 78 К по методике описанной в [11].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В качестве примера на рис. 1 и рис. 2 приведены спектры ФЛ необлученных CIGS пленок, а также пленок облученных различными дозами протонов с энергией 380 кэВ, снятые при 4.2 и

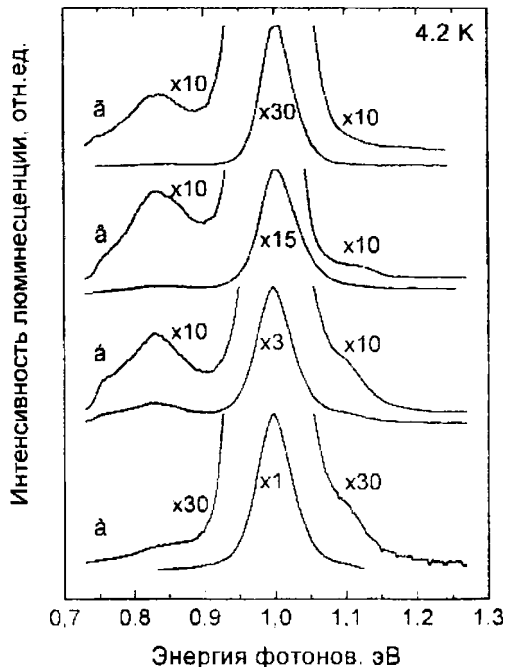


Рис.1. Спектры ФЛ необлученных плёнок CIGS (а) и плёнок, облучённых различными дозами протонов:

78 К, соответственно. Как видно в спектрах ФЛ необлученных пленок при 4.2 К присутствует относительно широкая полоса с полушириной ~ 60 мэВ и максимумом ~ 1.0 эВ, обусловленная близкравовой люминесценцией [12]. При увеличении температуры до 78 К ее спектральное положение практически не изменяется, а полуширина увеличивается до 78 мэВ, рис. 2. Эксперименты показали, что с уменьшением интенсивности возбуждения полоса 1.0 эВ смещается в низкоэнергетическую область спектра, рис. 3. Относительный сдвиг составляет ~ 15 мэВ при изменении интенсивности возбуждения в 10 раз. Высоко-

энергетическое смещение полос при увеличении уровня возбуждения обычно характерно для донорно-акцепторной рекомбинации или излучательной рекомбинации с участием хвостов плотности состояний в разупорядоченных сильнолегированных халькопиритных материалах [12,13].

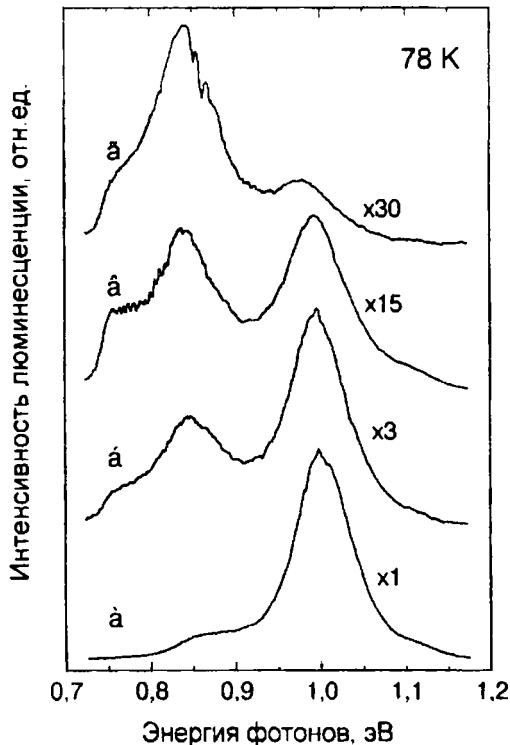


Рис.2. Спектры ФЛ необлучённых плёнок CIGS (а) и плёнок, облучённых различными дозами протонов: 10^{15} см⁻² (б), $5 \cdot 10^{15}$ см⁻² (в), 10^{16} см⁻² (г).

При облучении протонами в спектрах ФЛ плёнок CIGS наблюдается несколько эффектов. С увеличением дозы облучения уменьшается интенсивность близкраевой люминесценции, т.е. полосы 1.0 эВ. Соответствующие коэффициенты усиления указаны на рис. 1 и рис. 2, а общий эффект уменьшения интенсивности близкраевой люминесценции показан на рис. 4. Уменьшение интенсивности близкраевой люминесценции обусловлено двумя факторами: образованием радиационных дефектов, являющихся эффективными центрами безизлучательной рекомбинации, а также образованием новых каналов излучательной рекомбинации. Так в низкоэнергетической области спектров ФЛ появляются новые широкие полосы с максимумами 0.84 и 0.78 эВ, рис. 1 и рис. 2. Как видно из рис. 2 и рис. 4 относительная интенсивность этих полос возрастает при увеличении дозы облучения. Следует отметить, что подобные полосы были обнаружены нами ранее в спектрах люминесценции CIGS плёнок при имплантации низкоэнергетических протонов (~ 2.5 кэВ) [14]. Дополнительно к этому в интервале доз 10^{14} – 10^{15} см⁻² наблюдалось увеличение интенсивности полосы близкраевой люминесценции и уменьшение ее относительного



Рис.3. Зависимость спектрального положения близкраевой полосы от уровня возбуждения.

высокоэнергетического сдвига от уровня возбуждения при увеличении дозы в интервале 10^{14} – 10^{17} см⁻². Эти эффекты были объяснены пассивацией водородом поверхностных состояний и энергетических уровней дефектов в хвостах плотности состояний вблизи зон [14]. Пробег ионов водорода с энергией 2.5 кэВ в пленках CIGS составлял ~ 50 нм и это обеспечивало их торможение в поверхностном слое и эффективную пассивацию энергетических уровней. В данной работе вышеперечисленные эффекты не проявлялись из-за большого пробега протонов в CIGS материале составляющего ~ 3 мкм для энергии 380 кэВ. Это не обеспечивало торможение и локализацию водорода в пленках CIGS с толщиной ~ 1 мкм.

Предполагается, что полосы 0.84 и 0.78 эВ обусловлены оптическими переходами электронов с донорных уровней в валентную зону и электронов из зоны проводимости на глубокие акцепторные уровни, соответственно. Измерение оптического пропускания на пленках позволило нам определить ширину запрещенной зоны (E_g) соединения CIGS при соотношении элементов Ga/(In+Ga) ~ 0.28. Основываясь на установленном значении E_g ~ 1.25 эВ возможное положение глубоких уровней в запрещенной зоне составляет 0.41 и 0.47 эВ для центров люминесценции от-

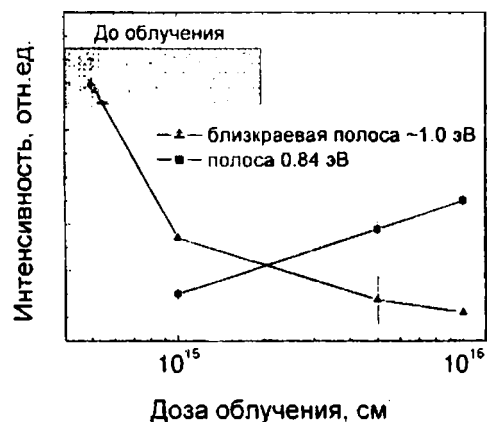


Рис.4. Зависимость интенсивности полос в спектрах ФЛ от дозы облучения протонами.

ответственных за полосы 0.84 и 0.78 эВ, соответственно. Наиболее вероятно, что при протонном облучении образуются собственные структурные дефекты V_{Se} и V_{In} , создающие уровни 0.41 эВ и 0.47 эВ, соответственно. Такая интерпретация основывается на теоретических квантово-химических расчетах, термодинамических оценках и экспериментально определенном положении энергетических уровней в запрещенной зоне для собственных структурных дефектов в халькопиритном соединении $CuInSe_2$ [15,16].

Заключение

В пленках халькопиритного соединения CIGS, облученных протонами с энергией 380 кэВ обнаружены радиационные дефекты с глубокими энергетическими уровнями в запрещенной зоне ~ 0.41 и 0.47 эВ, являющиеся эффективными каналами излучательной рекомбинации носителей заряда. Предполагается, что полосы люминесценции 0.84 и 0.78 эВ возникают при оптических переходах электронов с донорных уровней в валентную зону и электронов из зоны проводимости на глубокие акцепторные уровни 0.41 и 0.47 эВ, которые могут быть отнесены к радиационно-индуцированным собственным структурным дефектам – V_{Se} и V_{In} , соответственно.

Выражаем благодарность сотрудникам Штутгартского университета (Германия) Х. Шоку, У. Рау и К. Вейнерт за предоставление плёнок CIGS для оптических исследований.

Работа выполнена при поддержке INTAS (проект 01-283) и БРФФИ (проект Ф05МС-030).

Список литературы

1. Rau U., Schock H.W. // Appl. Phys. A. – 1999. – V. 69. – P.131.
2. Green M.A., Emery K., King D.L., Igari S., Warta W. // Prog. Photovolt.: Res. Appl. – 2003. – V. 11. – P. 347.

3. Contreras M.A., Egaas B., Ramanathan K., Swartzlander A., Hasoon F., Noufi R. // Progr. Photovolt. Res. Appl. – 1999. – V. 7. – P.311.
4. Ramanathan K., Contreras M.A., Perkins C.L., Asher S., Hasoon F.S., Keane J., Young D., Romero M., Metzger W., Noufi R., Ward J., Duda A. // Prog. Photovolt.: Res. Appl. – 2003. – V. 11. – P.347.
5. Jasenek A., Rau U. // J. Appl. Phys. – 2001. – V. 90. – P.650.
6. Yamaguchi U. // J. Appl. Phys. – 1995. – V. 78. – P.1476.
7. Lee H.S., Okada H., Wakahara A., Yoshida A., Ohshima T., Itoh H., Kawakita S., Imaizumi M., Matsuda S. // Solar Energy Mater. Solar Cells. – 2003. – V. 75. – P. 57.
8. Boden A., Braüning D., Klaer J., Karg F.H., Hosselbarth B., La Roche G. // Proceedings of the 28th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Anchorage, Alaska. – 2000. – P.1038.
9. Lee H.S., Okada H., Wakahara A., Yoshida A., Ohshima T., Itoh H. // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 94. – P.276.
10. Messenger S., Walters R., Summers G., Morton T., La Roche G., Signonni C., Anzawa O., Matsuda S. // Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, UK. – 2000. – P.974.
11. Yakuchev M.V., Mudryi A.V., Feofanov Y., Tomlinson R.D. // Thin Solid Films. – 2003. – V. 431-432. – P.190.
12. Krustok J., Collan H., Yakuchev M., Hjelt K. // Physica Scripta. – 1999. – V. T79. – P.179.
13. Dirnstorfer I., Wagner Mt., Hofmann D.M., Lampert M.D., Karg F., Meyer B.K. // Phys. Stat. Sol. (a). – 1998. – V. 168. – P.163.
14. Yakuchev M.V., Martin R.W., Urquhart F., Mudryi A.V., Schock H.W., Krustok J., Pilkington R.D., Hill A.E., Tomlinson R.D. // Jpn. J. Appl. Phys. - 2000. – V. 39. Suppl. 39-1. – P.320.
15. Zhang S.B., Wei S.H., Zunger A., Katayama-Yoshida H. // Phys. Rev. B. – 1998. – V. 57. – P.9642.
16. Akaki Y., Ohryoji N., Fukuyama A., Yoshino K., Kawakita S., Imaizumi M., Niki S., Sakurai K., Ishizuka S., Ohshima T., Ikari T. // Thin Solid Films. – 2005. – V. 480-481. – P.250

THE INFLUENCE OF 380 keV PROTON IRRADIATION ON CHALCOPYRITE SEMICONDUCTOR $Cu(In,Ga)Se_2$ THIN FILMS

A.V.Mudryi¹), A.V.Ivaniukovich¹), M.V.Yakushev²), Y.V.Feofanov²), V.S.Kulikauskas³), V.S.Chernysh³)

¹Institute of Solid State and Semiconductor Physics, National Academy of Science of Belarus, 17 P.Brovki st., 220072 Minsk, Belarus, tel. 284-12-29, mudryi@ifitp.bas-net.by
Strathclyde University, 107 Rottenrow, G4 0NG Glasgow, UK, tel. 44 (141) 548-33-74, michael.yakushev@strath.ac.uk

³Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, Vorob'evy Gory, Moscow 119992, Russia tel. 7(095)939-29-89, chernysh@phys.msu.ru

The 380 keV proton irradiation induced defects in $Cu(In,Ga)Se_2$ thin films were detected using the low-temperature (4.2 - 78 K) photoluminescence. Two deep level luminescence centers with energies ~ 410 meV и 470 meV were revealed.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРЕЛЯЦИИ ОТЖИГА РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ В ОБЛУЧЕННОМ НЕЙТРОННО-ЛЕГИРОВАННОМ КРЕМНИИ

Ю.М.Покотило¹⁾, С.Ф.Балакир¹⁾, Н.Ф.Голубев²⁾, А.С.Камышан³⁾

¹⁾Белгосуниверситет, пр. Ф.Скорины, 4, 220050, Минск, Беларусь, тел. +375172095534, e-mail: pokotilo@bsu.by

²⁾НПО «Интеграл», ул. Казинца, 127, 220064, Минск, Беларусь

³⁾НИИ ПФП им. Севченко, ул. Курчатова, 7, 220064, Минск, Беларусь

При отжиге до 400 °С исследовалась трансформация спектров DLTS и восстановление времени жизни в облученных мощных биполярных транзисторных структурах, изготовленных из нейтронно-легированного кремния. Установлено, что при облучении электронами с энергией 4 МэВ и гамма-квантами Co^{60} время жизни в значительной степени контролируется А-центром.

Введение

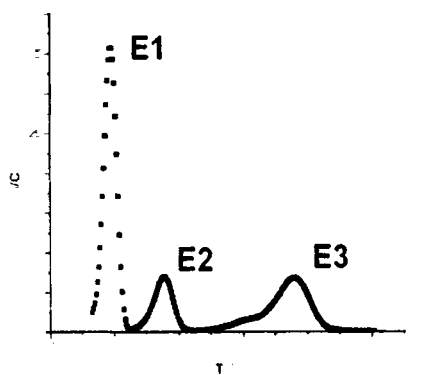
Мощные высоковольтные транзисторы, изготавливаемые из нейтронно-легированного кремния, являются наиболее распространенными приборами силовой электроники и используются, как правило, в ключевых схемах времени насыщения. Для увеличения их быстродействия путем снижения времени жизни в высокоомном коллекторном слое широко используют радиационно-технологические методы [1,2]. Однако при этом происходит увеличения напряжения насыщения, что также связано с возрастанием коммутационных потерь мощности [3,4]. В связи с этим в радиационной технологии ведутся интенсивные поиски таких видов и режимов облучения полупроводниковых структур, которые обеспечивали бы оптимальное сочетание статических и динамических параметров. В настоящей работе исследуется взаимосвязь радиационных дефектов и времени жизни неосновных носителей заряда в высокоомном коллекторном слое транзисторных структур, облученных электронами 4 МэВ и гамма-квантами Co^{60} .

Основная часть

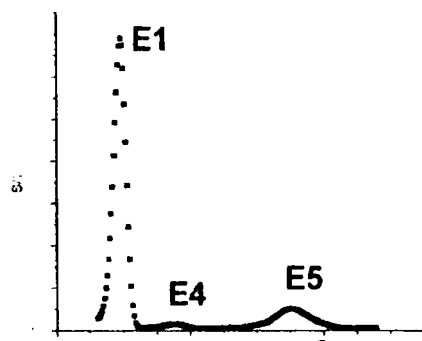
В данной работе исследовались транзисторные структуры, изготовленные на основе нейтронно-легированного кремния КОФ-90 (коллектор). База р-типа создавалась ионным легированием бором, а n^+ -эмиттер – диффузией фосфора. Образцы облучались при комнатной температуре электронами с энергией 4 МэВ потоком $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и γ -квантами Co^{60} потоками $4 \cdot 10^{15}$ и $3,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Отжиг до 400 °С проводился в кварцевой трубке на воздухе. Исследовалась изотермическая релаксация емкости (DLTS) коллекторного перехода при постоянном напряжении и время жизни неосновных носителей заряда в высокоомном коллекторе методом переключения [5].

На рис.1 представлены спектры DLTS в структурах, облученных электронами (а) и гамма-квантами (б) при окне регистрации 2,6 мс. Видно, что в каждом спектре наблюдается по три пика. Энергию ионизации (δE) и сечение захвата электронов (σ_n) дефектов, соответствующих этим пикам, можно определить из зависимостей Аррениуса (рис.2) путем линейной интерполяции (сплошные линии) экспериментальных данных. Значения δE и σ_n приведены на рис.2 и совместно

с литературными данными [6] сведены в таблицу. Далее для идентификации наблюдаемых



а



б

Рис.1 Спектры DLTS структур, облученных электронами (а) и гамма-квантами (б). Окно регистрации $\tau_{in}=2,6$ мс.

радиационных дефектов и установления корреляции между ними и временем жизни неосновных носителей заряда был проведен изохронный (30 мин) отжиг облученных образцов. На рис.3 приведены зависимости изохронного отжига дефектов при электронном (а) и гамма облучении (б), а температуры отжига указаны в таблице.

Из анализа таблицы, во-первых, следует, что пик E1 при обоих видах облучения принадлежит А-центру (комплекс кислород-вакансия). Во-вторых, пики E2 и E3 принадлежат одному и тому же дефекту – дивакансии и соответствуют двум ее зарядовым состояниям $(V-V)^{-/}$ (E2) и $(V-V)^{0}$ (E3).

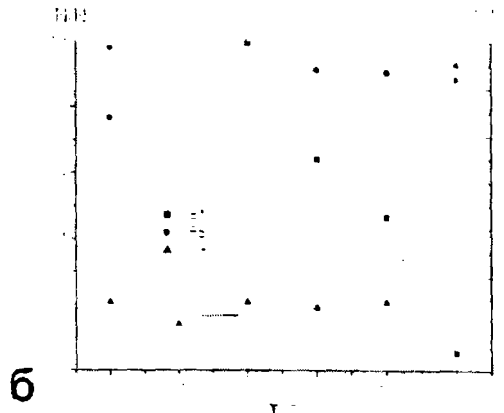
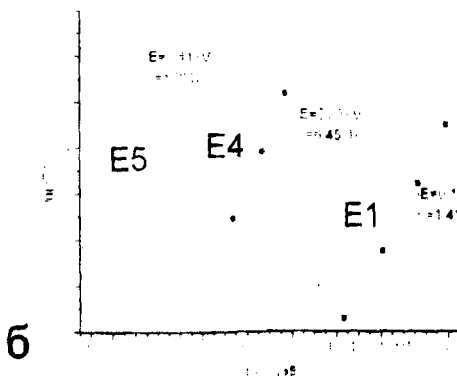
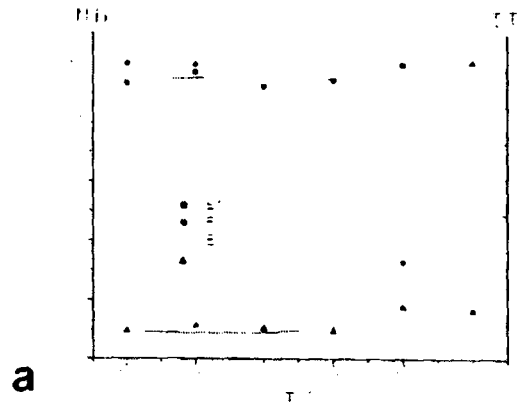
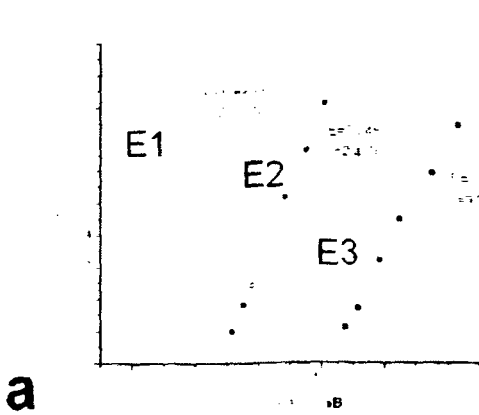


Рис.2 Зависимости Аррениуса для пиков DLTS в структурах, облученных электронами (а) и гамма-квантами (б).

Рис.3 Изохронный (30 мин) отжиг радиационных дефектов и времени жизни неосновных носителей заряда в транзисторных структурах, облученных электронами (а) и гамма-квантами (б).

Таблица

Параметры электронных ловушек в кремнии n-типа проводимости.

Дефект	Энергия ионизации, эВ	Сечение захвата σ_n , 10^{-16} см ²	Температура отжига, °С	Идентификация	Источник
	$E_c - (0.17 \pm 0.005)$ эВ	100-400 (~130)	350 ± 10	$(O-V)^{0/2-}$, А-центр	[6]
	$E_c - (0.23 \pm 0.01)$ эВ	10-36 (~12)	290 ± 10	$(V-V)^{+/2-}$, дивакансия	[6]
	$E_c - (0.42 \pm 0.02)$ эВ	6-90 (~10)	290 ± 15	$(V-V)^{0/1}$, дивакансия	[6]
	$E_c - (0.44 \pm 0.01)$ эВ	10-500 (~300)	150 ± 10	$(O-V)^{0/2-}$, Е-центр	[6]
E1	$E_c - 0.18$ эВ	92	~370	А-центр	Наши данные
E2	$E_c - 0.245$ эВ	24	~335	дивакансия	Наши данные
E3	$E_c - 0.42$ эВ	7	~335	дивакансия	Наши данные
E4	$E_c - 0.23$ эВ	6.5		дивакансия	Наши данные
E5	$E_c - 0.41$ эВ	12	>400	Не установлена	Наши данные

Дополнительным подтверждением этому является одинаковая амплитуда пиков E2, E3 (рис. 1а) и температура отжига (рис. 3а). В то же время пики E4, E5, максимумы которых локализованы приблизительно при тех же температурах, что и E2, E3 (рис. 1), обладают существенно различной амплитудой. Значения δE и σ_n для пика E4 (таблица) позволяют приписать его дивакансии в состоянии $(V-V)^{=}$, однако ввиду малости его амплитуды не установлена температура отжига. Более высокая амплитуда пика E5 (по сравнению с E4) может быть объяснена вкладом E-центра (комплекса фосфор-вакансия). Действительно, найденные значения δE и σ_n близки к таковым для E-центра (см. таблицу). Однако этому предположению противоречит высокая ($>400^\circ\text{C}$) (см. рис. 3б) температура отжига пика E5. С учетом проведенной идентификации дефектов из анализа данных изохронного отжига (рис. 3) можно сделать следующее заключение. Восстановление времени жизни неосновных носителей заряда при обоих видах облучения происходит в диапазоне $(350-400)^\circ\text{C}$ и совпадает со стадией отжига A-центра. Причем после отжига A-центра величина τ восстанавливается до 20% от исходной при электронном облучении (рис. 3а) и – до 6% при гамма облучении (рис. 3б). Полному восстановлению величины τ , по-видимому, препятствуют термостабильные рекомбинационные дефекты, о наблюдении которых в нейтронно-легированном кремнии сообщалось ранее [2].

В соответствии с соотношением $K_\tau = (\tau^{-1} - \tau_0^{-1})/\Phi$ (где $\tau_0 = 2.8 \cdot 10^{-5}\text{c}$ – исходное время жизни) определены значения констант радиационного повреждения времени жизни $K_\tau = 1.8 \cdot 10^{-8}$ и $1.3 \cdot 10^{-11}\text{ см}^2\text{c}^{-1}$ для электронного и гамма-облучения нейтронно-легированного кремния. Следует отметить, что эти значения превышают таковые $K_\tau = 8.2 \cdot 10^{-9}$ и $8.8 \cdot 10^{-12}\text{ см}^2\text{c}^{-1}$ при этих же видах облучения [4] для высоковольтных транзисторов, изготовленных из эпитаксиального

кремния с удельным сопротивлением $\rho = 100$ Ом см.

Заключение

Изохронный отжиг, облученных электронами и гамма-квантами, мощных биполярных транзисторов, изготовленных из нейтронно-легированного кремния, показал, что вплоть до температур 400°C время жизни неосновных носителей заряда в коллекторном слое контролируется A-центрами. При этом величина τ достигает $(6-20)\%$ от исходного значения, что свидетельствует о наличии и более термостабильных радиационных дефектов.

Определены величины констант радиационного повреждения времени жизни в нейтронно-легированном кремнии, значение которых в $(1,5-2)$ раза превышает таковые для эпитаксиального кремния с таким же удельным сопротивлением.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант №Ф04МС-028).

Список литературы

1. Ф.П. Коршунов, Ю.В. Богатырев, С.Б. Ластовский, В.И. Кульгачев, П.П. Ануфриев, И.И. Рубцевич, Н.Ф. Голубев // Взаимодействие излучений с твердым телом: Материалы. IV Международной конференции. – Мн., 2001. – с. 164.
2. Ф.П. Коршунов, И.Г. Марченко, В.Т. Трощинский, В.И. Карась, Н.Е. Жданович // Вузовская наука, промышленность, международное сотрудничество: Материалы. V Международной научно-практической конференции. – Мн., 2004. – с. 157.
3. П.Ф. Лугаков, Ю.М. Покотило, В.В. Шуша // Весці. АН БССР. – 1987 - №4. – с. 107.
4. П.Ф. Лугаков, Ю.М. Покотило, В.В. Шуша // Электротехника. – 1988. - №11. – с. 45.
5. А.Б. Гитцевич, Ю.Р. Носов // Полупроводниковые приборы и их применение. – 1969. - №22. – с. 105.
6. В.А. Козлов, В.В. Козловский // ФТП. – 2001. - №7 – с. 769.

RESEARCH OF CORRELATION OF ANNEALING OF RADIATING DEFECTS AND RESTORATION OF TIME OF LIFE IN THE IRRADIATED NEUTRON-ALLOYED SILICON.

Yu.M. Pokotilo¹⁾, S.F. Balakir¹⁾, N.F. Golubev²⁾, A.S. Kamyschan³⁾.

¹⁾Belarus State University, Minsk, Belarus

²⁾NPO "Integral", Minsk, Belarus

³⁾The institute of the Applied Physics Problems, Minsk, Belarus

At annealing up to 400°C transformation of spectra DLTS and restoration of time of a life in the irradiated powerful bipolar transistor structures made of neutron-alloyed silicon was investigated. It is established, that at an irradiation by electrons with energy 4 MeV and γ -quanta Co^{60} , the time of life is substantially supervised by the A-center.

ПАРАМЕТРЫ ОБЛАСТЕЙ СКОПЛЕНИЯ В ОБЛУЧЕННОМ НЕЙТРОНАМИ ДЕТЕКТОРНОМ КРЕМНИИ

Ю.М.Покотило, А.Н.Петух, Р.В.Зеневич

Белгосуниверситет, пл. Независимости, 4, 220050, Минск, тел. +375172095534,
e-mail: pokotilo@bsu.by

Анализируются особенности экспериментальных спектров DLTS в кремнии, облученном быстрыми нейтронами. Установлено, что уменьшение амплитуды пиков А-центра и дивакансии в состоянии $VV^{(+/)}$ по сравнению с амплитудой пика дивакансии в состоянии $VV^{(+/)}$ и зависимость их от температуры регистрации связано с влиянием кластеров. Определен размер и концентрация дефектов в кластере.

Введение

Известно [1-3], что при облучении кремния частицами, создающими области скопления дефектов (в основном дивакансии), наблюдается существенное различие пиков DLTS, принадлежащих одно- и двукратно заряженным состояниям дивакансии. Причем этот эффект зависит от вида облучения и наиболее сильно выражен для быстрых нейтронов, где отношение

$VV^{(+/)} / VV^{(+/)} = 0.22$ [1]. Следует отметить, что амплитуда пика $VV^{(+/)}$ не зависит от вида облучения [2], и, поэтому объяснить наблюдаемый эффект только наличием неизвестного дефекта близкого по скорости эмиссии электрона к пику $VV^{(+/)}$ не удастся. В работе [3] развивается модель кластера дивакансии, окруженного потенциальным барьером. Расчеты [3] показывают, что более мелкий уровень дивакансии $VV^{(+/)}$ в отличие от состояния $VV^{(+/)}$ не полностью заполнен при температуре измерения спектра DLTS. Это и приводит к кажущемуся уменьшению пика $VV^{(+/)}$ для дивакансий, локализованных в кластере.

В настоящей работе изучаются параметры кластеров дефектов в детекторном кремнии, облученном быстрыми нейтронами, из исследованной температурной зависимости амплитуд пиков DLTS.

Основная часть

Эксперименты были проведены на p^+ -структурах, изготовленных из n -Fz-Si с удельным сопротивлением $\rho=1$ кОм, облученных быстрыми нейтронами и, для сравнения, электронами с энергией 4,5 МэВ.

На рис. 1 представлены типичные спектры DLTS для образцов, облученных нейтронами потоком $\Phi=2,4 \cdot 10^{10}$ см⁻² и электронами - $\Phi=2 \cdot 10^{13}$ см⁻². Наблюдаемые пики E2 и E3 связаны соответственно с эмиссией электронов из зарядового состояния $VV^{(+/)}$ и $VV^{(+/)}$ дивакансии. Видно, что амплитуды пиков E2<E3 в обоих случаях. Однако, если при электронном облучении небольшое различие $(VV^{(+/)} / VV^{(+/)})=0,8$ можно объяснить наличием неидентифицированного дефекта, близкого по скорости эмиссии к состоянию дивакансии $VV^{(+/)}$ [4], то для нейтронного облучения существует меньшее значение этого облучения (0,18) более логично связать с локально-неоднородным распределением дивакансий [5]. Подтверждением этому является и обнаруженная зависимость амплитуда пиков E1 и E2 от температуры их регистрации (рис. 2). Значение параметров дефек-

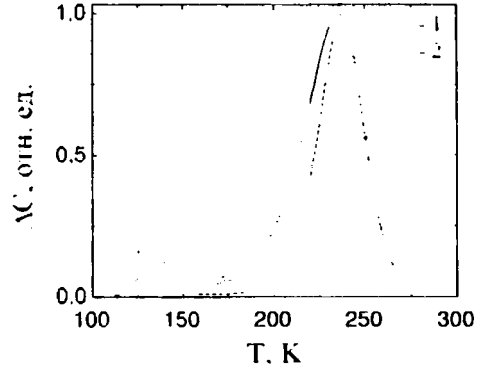


Рис. 1. Спектры DLTS детекторного кремния, облученного быстрыми нейтронами $\Phi=2,4 \cdot 10^{10}$ см⁻² (1) и электронами (2) при значении окна регистрации $\tau=5,2$ мс.

тов, соответствующих пикам E1, E2 и E3, определены из температурного смещения на основании линейной интерполяции зависимости Аррениуса (рис. 3) и представлены совместно с литературными данными в таблице. Анализ табличных данных позволяет заключить, что пик E1 принадлежит А-центру, а пики E2 и E3 – дивакансии.

Таким образом, суммируя полученные экспериментальные наблюдения и литературные данные можно отметить следующее:

1. Амплитуды пика E1 и E2 в нейтронно-облученном кремнии значительно сокращаются по

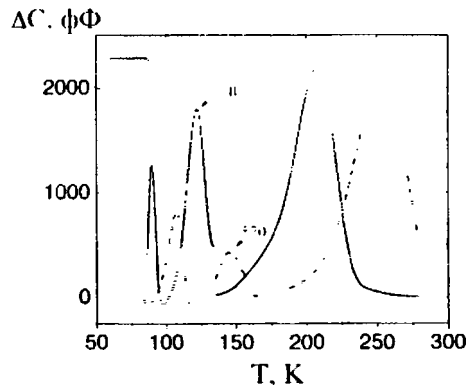


Рис. 2. Спектры DLTS в кремнии, облученном нейтронами $\Phi=1,7 \cdot 10^{11}$ см⁻² при различных окнах регистрации τ , мс: (1)- 522, (2)- 5,2. Пики E1 и E2 увеличены.

отношению к амплитуде пика E3. Причем этот эффект зависит от дозы облучения. Так при

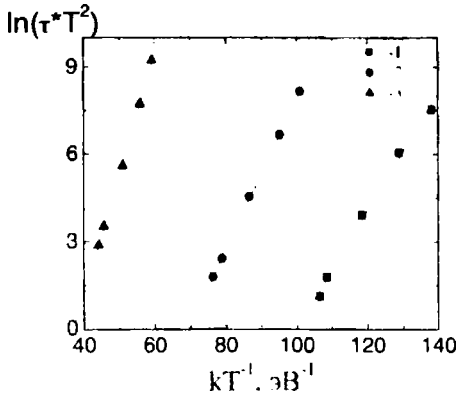


Рис. 3. Зависимости Аррениуса для пиков DLTS, представленных на рис. 2. Сплошными линиями приведены результаты линейной интерполяции.

$\Phi = 1,7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ (рис. 2) отношение при $\tau_{\text{макс}} = 261 \text{ мс}$ $E2/E3 = 0,06$ и $E1/E3 = 0,05$, в то время как при $\Phi = 2,4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ – $E2/E3 = 0,18$ (рис.1).

2. Наблюдается существенное уменьшение амплитуд пиков E1 и E2 с увеличением температуры их регистрации, в то время как амплитуда пика E3 не меняется [3]. В работах [6, 7] была обнаружена аномальная зависимость пика $VV^{(1)}$ от температуры измерения в нейтронно-облученном кремнии с уровнем легирования $\sim 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Согласно кластерной модели [6] зависимость амплитуды пика от температуры описывается выражением

$$\ln N = A - BT,$$

где

$$A = \ln \left[\frac{M_{\Gamma} \cdot N_{\text{но}}}{\sqrt{\pi}} P(z) \right],$$

$$B = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 k \ln \left(\frac{3M_{\Gamma}}{4\pi r^3 N_d} - 1 \right)}{2\pi e N_d r^2},$$

где M_{Γ} – число доноров в кластере, $N_{\text{но}} = 0,15 \Phi$ – концентрация кластеров при нейтронном облучении, r – радиус кластера, N_d – концентрация легирующих доноров.

Линейная аппроксимация достаточно хорошо описывает экспериментальные зависимости амплитуд пиков E1 и E2 от температуры (рис. 4) при значениях радиуса кластера $r = 2 \cdot 10^{-5}$ и $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ и числа дефектов в нем 8,95 и $1,6 \cdot 10^3$ соответственно. Ранее [5] нами для детекторного кремния, облученного нейтронами $\Phi = 2,4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, из зависимостей амплитуды пика E2 от температуры были определены $r = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ и $M_{\Gamma} = 2,4 \cdot 10^4$.

Наблюдается достаточно хорошее соответствие параметров кластеров, найденных из зависимости амплитуды пика E2 от температуры, в детекторном кремнии в широком интервале потоков облучения. В то же время, параметры

облучения. В то же время, параметры кластеров, найденные из зависимостей E1 и E3 от температуры, сильно отличаются. Первое, на наш взгляд, можно объяснить следующим. А-центр в отличие от дивакансии распределен неоднородно в пределах кластера, так как механизм его образования связан с диффузией вакансий из каскада первичных смещений и последующим захватом межузельным кислородом на периферии кластеров. Этой неоднородности модель [6] не учиты-

Таблица
Параметры электронных ловушек в детекторном кремнии p-типа, облученном быстрыми нейтронами

Пик	Энергия иониз., эВ	Сечен. захвата, см^2	Идентификация	Источник
E1	0,2	$8 \cdot 10^{15}$	А-центр	Наши данн.
E2	0,26	$1 \cdot 10^{14}$	$VV^{(1)}$	Наши данн.
E3	0,42	$7,8 \cdot 10^{16}$	$VV^{(1)}$	Наши данн.
	0,17	$1 \cdot 10^{14}$	А-центр	[2]
	0,24	$5 \cdot 10^{15}$	$VV^{(1)}$	[2]
	0,42	$1 \cdot 10^{15}$	$VV^{(1)}$	[2]

вает. Второе расхождение можно было бы связать с уровнем легирования или величиной потока облучения. Однако, как показано выше, параметры кластера в детекторном материале не зависят от потока облучения. С другой стороны, в работе [3] установлено, что в интервале уровня легирования от $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ до $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ глубокое состояние дивакансии $VV^{(1)}$ в кластере полностью заполнено в исследуемом интервале температур и зависимости амплитуды пика E3 от температуры не наблюдается. Следовательно, эта проблема требует дальнейших исследований.

Заключение

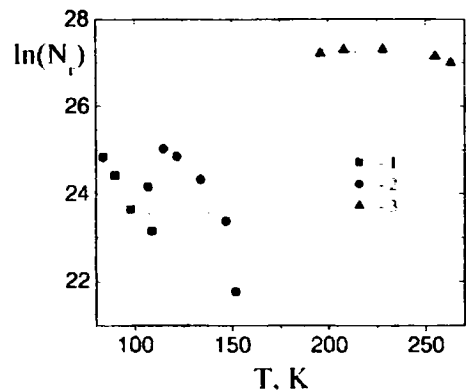


Рис. 4. Зависимость амплитуд пиков DLTS E1, E2 и E3 от температуры их регистрации.

Показано, что наблюдаемые в работе аномальные зависимости амплитуд пиков DLTS, связанных с А-центром и двукратно отрицательно заряженной дивакансией, а также их существенно меньшая величина по отношению к амплитуде

пика однократно заряженной дивакансии, обусловлены локально неоднородным распределением дефектом при нейтронном облучении. Это приводит к формированию потенциального барьера вокруг кластера. Поэтому, более мелкие уровни оказываются не полностью заполненными электронами в условиях эксперимента и пики DLTS не отражают полную концентрацию дефектов, а их амплитуда зависит от температуры регистрации. Поскольку амплитуда пика однократно заряженной дивакансии не зависит от температуры измерения, то это зарядовое состояние полностью заполнено электронами и формирует в основном заряд кластера, т.е. высоту потенциального барьера.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы Интас-Беларусь (проект №4529) и Республиканского фонда фундаментальных исследований (проект №Ф04МС-028).

Список литературы

1. Kuhnke M., Fretwurst E., Lindstroem G. // Nucl. Instr. And Meth. In Physics Research B. – 2002.- № 186. – P. 144.
2. Moll M., Fretwurst E., Kuhnke M., Lindstroem G. // Nucl. Instr. And Meth. In Physics Research B. – 2002.- № 186. – P.100.
3. Monakhov E.V., et. al. // Phys. Rev.B. – 2002. V. 65. – P.245201.
4. Moll M., et. al. // Nucl. Instr. And Meth. In Physics Research A. – 1997.- № 388. – P.335.
5. Камышан А.С., Литвинов В.В., Парахневич Е.В., Петух А.Н., Покотило Ю.М., Шеварков Д.С. // Взаимод. Излучений с твердым телом: Материалы. III Международной конференции. – Мн., 1999. Ч.1. – С.17.
6. Антонова И.В., и др. // ФТП. – 1988. - № 6. - С.998.
7. Антонова И.В., Шаймеев С.С. // ФТП. – 1991. - № 5. - С.847.

THE PARAMETRES OF DISORDERED REGION IN DETECTOR SILICON IRRADIATED BY NEUTRON

J.M.Pokotilo, A.N.Petukh, R.V.Zinevich

Belarussian State University, Nezavisimosti sq., 4, 220050, Minsk, tel.:+375172095534,
e-mail: pokotilo@bsu.by

Features of experimental spectrum of DLTS in irradiated by fast neutrons germanium is analyzed. It was established that the pick amplitude decrease of both A-center and divacancy in condition $VV^{(Kr)}$ in compare with pick amplitude of divacancy in condition $VV^{(Ar)}$ and its dependence on registration temperature is associated with influence of disordered region on them. The size and defects concentration in disordered region were determined.

ЭВОЛЮЦИЯ ВОДОРОДОСОДЕРЖАЩИХ МЕЛКИХ ДОНОРОВ И РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ ИМПЛАНТИРОВАННОГО ПРОТОНАМИ КРЕМНИЯ

Ю.М.Покотило, А.Н.Петух, В.Г.Цвырко

Белгосуниверситет, пл. Независимости, 4, 220050, Минск, тел. +375172095534, e-mail: pokotilo@bsu.by

При дозах имплантации протонов $< 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ обнаружена корреляция между процессом формирования Н-доноров и трансформацией неидентифицированных радиационных дефектов с уровнем $E_c-0,21$ и $E_v+0,31$ эВ. Для дозы $> 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ влияние радиационных дефектов незначительно, и образуются устойчивые до 475°C Н-доноры.

Введение

Исследование структуры мелких водородосодержащих доноров (Н-доноров) тесно связано с изучением влияния радиационных дефектов (РД) на процесс их формирования [1 – 4]. Так, в работе [1] установлено, что Н-доноры формируются при термообработке в Н-плазме нейтронно-легированного кремния и не образуются в кремнии, легированном фосфором. В работе [2] Н-доноры образовывались в Cz-Si, термообработанном в Н-плазме, только при последующем электронном облучении. В кремнии, имплантированном протонами, Н-доноры, согласно данным пьезоспектроскопических измерений и симметрии центров, представляют собой кластеры междоузлий, включающих атомы водорода [3]. Нами ранее [4] отмечалась незначительная роль РД в формировании Н-доноров в имплантированном протонами кремнии.

В настоящей работе приводятся результаты исследования корреляции процессов формирования Н-доноров и РД в зависимости от дозы имплантации протонов.

Основная часть

Для экспериментов использовались Pd-Si диоды Шоттки, изготовленные на эпитаксиальном п-кремнии с удельным сопротивлением $1,2 \text{ Ом см}$. Измерение С-V-характеристик и DLTS спектров были выполнены на частоте $1,2 \text{ МГц}$. В некоторых случаях, для предотвращения влияния глубоких ловушек [5], С-V-измерения проводились при температуре жидкого азота, когда скорость эмиссии электронов с ловушек меньше частоты измерения. Образцы облучались ионами H^+ с энергией 300 кэВ и дозой в интервале $\Phi = (1 \cdot 10^{13} - 3 \cdot 10^{15}) \text{ см}^{-2}$.

На рис. 1 представлены изменения толщины обедненной области (а) при обратном смещении $U=-5 \text{ В}$, измеренной при $T=86 \text{ К}$, и концентрация радиационных дефектов (б) от температуры изохронного (20 мин) отжига. До имплантации толщина обедненной области $d=3,6 \text{ мкм}$. Из сравнительного анализа полученных данных следует, что увеличение d до 4 мкм обусловлено, в основном, за счет образования Е-центра (1), так как концентрации А-центра (2) и дефекта VОН с энергией ионизации $E_c-0,32 \text{ эВ}$ и сечением захвата электронов $\sigma=1,5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ (3) незначительны. После отжига Е-центра при $T=200^\circ \text{C}$ значение d восстанавливается до исходного. При дальнейшем возрастании температуры отжига величина d

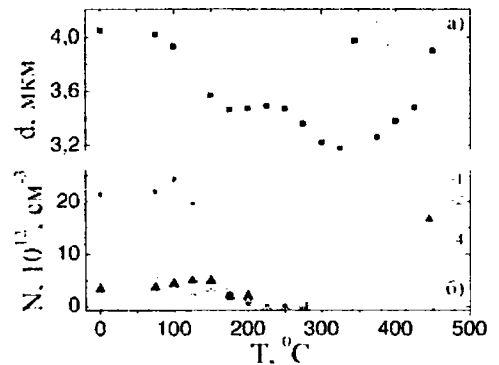


Рис.1. Изменение толщины обедненной области (а) ($U = -5 \text{ В}$, $T_{\text{изм}} = 86 \text{ К}$) и концентрации РД (б) от температуры изохронного отжига диодов Шоттки. Доза облучения $\Phi = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

а) 1- контрольный, 2- после облучения
б) 1- Е-центр, 2- А-центр, 3- VОН, 4- $E_c-0,21 \text{ эВ}$

становится ниже исходной, что свидетельствует о формировании Н-доноров. Максимальная их концентрация достигается при $T=350^\circ \text{C}$ и совпадает с таковой для неидентифицированного дефекта (4) с уровнем $E_c-0,21 \text{ эВ}$ и $\sigma=2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2$. При $T=450^\circ \text{C}$ толщина слоя объемного заряда превышает исходную, а в спектре DLTS внезапно появляется аномальный пик (ловушка для неосновных носителей заряда при отсутствии инжекции дырок), соответствующий акцепторному дефекту (5) с уровнем $E_v+0,31 \text{ эВ}$ в концентрации, равной концентрации дефекта (4). Следовательно, наблюдается достаточно четкая корреляция между процессом формирования Н-доноров и трансформацией РД. Однако при увеличении дозы имплантации протонов влияние РД уменьшается. Действительно, ранее [4] нами было показано, что при $\Phi = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ Н-доноры образуются сразу после облучения без предварительной термообработки, т.е. не наблюдается компенсация образцов Е-центрами. При $T > 250^\circ \text{C}$ эти доноры отжигаются. На рис. 2 представлены результаты изохронного отжига образцов, имплантированных различными дозами, $T < 250^\circ \text{C}$. Из рисунка видно, что акцепторный дефект с уровнем $E_v+0,31 \text{ эВ}$ проявляется лишь при дозах $\leq 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, в то время как при $\Phi > 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ концентрация Н-доноров намного выше исходной

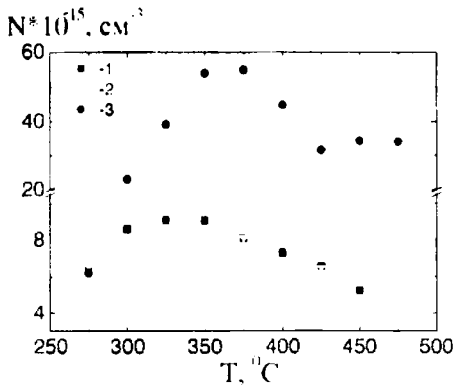


Рис. 2. Изохронный отжиг концентрации электронов в диодах Шоттки, имплантированными различными дозами протонов. Φ , см²: 1- $1 \cdot 10^{13}$, 2- $1 \cdot 10^{14}$, 3- $1 \cdot 10^{15}$. Сплошной линией указана концентрация легирующего фосфора

вплоть до $T=475$ °C, а суммарная концентрация РД незначительна ($< 1 \cdot 10^{14}$ см⁻³ [4]).

Заключение

Установлено, что при $\Phi \leq 1 \cdot 10^{14}$ см² максимальная концентрация Н-доноров и РД с уровнем $E_c-0,21$ эВ достигается при $T=350$ °C, а отжиг Н-доноров при $T=450$ °C совпадает с появлением аномального дефекта с уровнем $E_v+0,31$ эВ. При $\Phi \geq 1 \cdot 10^{15}$ см² влияние РД незначительно, и образуются доноры другого типа устойчивые вплоть до 475 °C.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы Интас-Беларусь (проект №4529) и Республиканского фонда фундаментальных исследований (проект №Ф04МС-028).

Список литературы

1. Hartung I., Weber I. // Phys. Rev. B. – 1993 – V. 48. – № 19. – P.14161.
2. Markevich V.P., Suezawa M., Sumino K., // J. Appl. Phys. – 1994. – V. 76. – № 11. – P.7347.
3. Абдулин Х.А., Горелкинский Ю.В., Мукашев Б.Н., Токмолдин С.Ж. // ФТП. – 2002. – Т. 36. – № 3. – С.257.
4. Покотило Ю.М., Петух А.Н., Литвинов В.В. // ПЖТФ. – 2004. – Т. 30. – № 22. – С.70.
5. Tokuda Y., Ito A., Ohshima H. // Semicond. Sci. And Tech. – 1998. – V. 13. – P.194.

H-RELATED SHALLOW DONOR AND RADIATION DEFECT EVOLUTIONS DURING THE THERMAL TREATMENT OF THE SILICON IMPLANTED WITH PROTONS

J. M. Pokotilo, A. N. Petukh, B. G. Tsvirko

Belarussian State University, Nezavisimosti sq., 4, 220050, Minsk, tel.: +375172095534,
e-mail: pokotilo@bsu.by

The correlation between H-donor forming process and nonidentified radiated defect with levels $E_c-0,21$ и $E_v+0,31$ eV transforming at the protons implanting doses $< 1 \cdot 10^{14}$ см² was detected. For doses more then $\geq 1 \cdot 10^{15}$ см² influence of the radiated defects is neglectable but stable till 475 °C H-donors makes form.

ИК-ПОГЛОЩЕНИЕ ГЕРМАНИЯ, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ ВОДОРОДА

О.Ю.Смирнова¹⁾, В.И.Томин²⁾

¹⁾Белгосуниверситет, пр. Независимости, 4, 220050, Минск, Беларусь, smirno@bsu.by

²⁾Институт физики Поморской Педагогической Академии, Арчишевского, 22в, 76-200, Слупск, Польша

Исследовано ИК-поглощение Ge, облученного ионами H, в зависимости от длительности термообработки при 400°C. Сообщается об обнаружении полосы поглощения с максимумом при $\nu=(868\pm 8)$ см. Обсуждается связь этой полосы с локальной колебательной модой атомарного H в решетке Ge.

Введение

Водород, появляющийся в кристаллах, как в процессе роста, так и при технологической обработке существенно влияет на их электрические и оптические свойства. Подавляющее большинство сведений получено о характеристиках водорода и его комплексах в решетке кремния [1]. В то же время интерес к исследованию германия возрастает в связи с применением в технологии сплавов Si-Ge. Однако известна лишь одна экспериментальная работа [2], посвященная исследованию водорода в германии, имплантированном протонами.

Основная часть

Эксперименты проводились на полированных монокристаллических пластинах Ge п-типа проводимости с удельным сопротивлением 10 Ом·см и толщиной 0,06 см. Пластины с одной стороны облучались ионами H⁺ с энергией 300 кэВ дозой $3\cdot 10^{15}$ см⁻². Измерения ИК-поглощения были выполнены на двухлучевом спектрометре Specord 75IR с разрешением ≈ 1 см⁻¹. В качестве образца сравнения использовались необлученные пластины Ge с такой же толщиной и удельным сопротивлением. Вычисление спектра поглощения, обусловленного водородом, в пренебрежении многократным внутренним отражением вычислялось в соответствии с выражением:

$$\alpha(\nu) = \alpha_{обл}(\nu) - \alpha_{ср}(\nu) = -\frac{1}{d} \ln T_r(\nu),$$

где $\alpha_{обл}$, $\alpha_{ср}$ – коэффициенты поглощения облученного образца и образца сравнения, d – толщина образца, T_r – дифференциальный спектр пропускания.

На рис. 1 представлены дифференциальные спектры пропускания облученного германия (1) и затем отожженного при T=400 °C в течение 10 часов (2). Видно, что непосредственно после облучения в спектре пропускания отсутствует поглощение на локальных колебательных модах. По нашему мнению, это объясняется малой оптической плотностью, так как после имплантации ионов H⁺ с энергией 300 кэВ они распределены в узком приповерхностном слое толщиной $3\cdot 10^{-5}$ см на глубине пробега, равной примерно $3\cdot 10^{-4}$ см. Поэтому нами была проведена разгонка водорода по объему образца толщиной 0,06 см путем длительной термообработки при 400 °C. Согласно данным [3] коэффициент диффузии атомарного водорода в германии при этой температуре

$D=3,7\cdot 10^{-8}$ см²/с. Тогда термообработка длительностью 10 часов соответствует длине диффузии

$L = \sqrt{D\tau} = 0,034$ см, а объемная концентрация однородно распределенного внедренного водорода при указанной дозе облучения – $N=5\cdot 10^{16}$ см⁻³. Действительно, после термообработки в спектре пропускания появилась четкая локальная колебательная мода поглощения с максимумом вблизи $\nu=860$ см⁻¹.

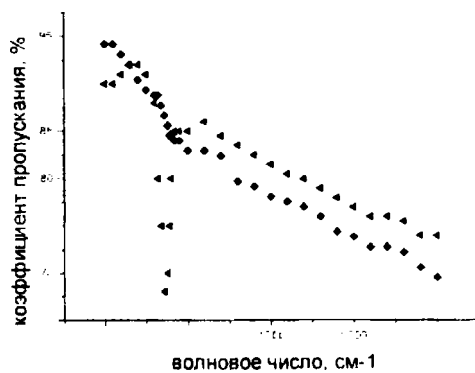


Рис.1. Дифференциальный спектр пропускания германия, облученного ионами водорода(1) и впоследствии отожженного при T = 400 °C в течение 10 часов (2).

Как известно[1] при $\nu=855$ см⁻¹ находится антисимметричная колебательная мода поглощения междоузельного кислорода, которая и служит для определения его концентрации в Ge. Поэтому нами были проведены более тщательные исследования формы обнаруженной полосы (рис.2) и зависимости коэффициента поглощения в максимуме (α_0) от времени термообработки (рис.3).

Из рисунка 2 видно, что обнаруженная полоса хорошо описывается лоренцевской формой линии при значениях длины волны в максимуме $\nu_{max}=(868\pm 1,4)$ см⁻¹, полуширины $\Delta=(70,3\pm 8)$ см⁻¹ и коэффициента поглощения $\alpha_0 = 5,13$ см⁻¹. Полуширина полосы междоузельного кислорода составляет всего 10 см⁻¹. Кроме того, используя значение калибровочного коэффициента (R) [4] для связи концентрации кислорода (N) и α_0 , получим $N=R\cdot\alpha_0=5\cdot 10^{17}$ см⁻³, что крайне маловероятно, так как исследуемый германий не был специально легирован кислородом.

Из рисунка 3 видно, что линейный рост α_0 с увеличением времени термообработки (t) при t>5

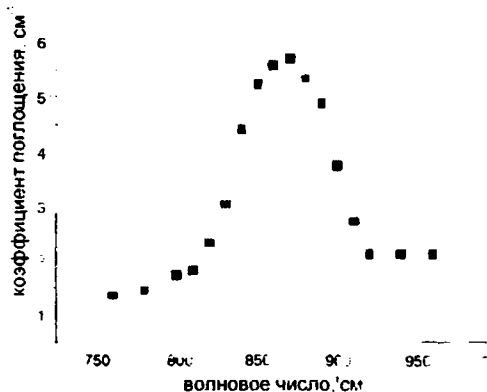


Рис.2. Фрагмент спектра поглощения, рассчитанный из спектра пропускания (рис.2) без учета многократных внутренних отражений. Сплошной линией показана аппроксимация полученных данных лоренцевской формой линии.

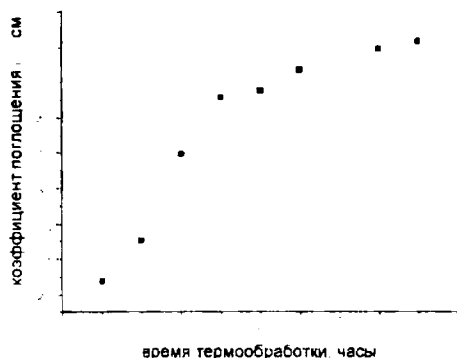


Рис.3. Зависимость коэффициента поглощения в максимуме полосы поглощения от времени термообработки при $T = 400^{\circ}\text{C}$.

часов сменяется участком насыщения. Это, в соответствии с приведенными выше оценками легко объясняется диффузией атомарного водорода из первоначально поврежденного слоя с образованием квазиоднородного распределения H в объеме образца. Так как при $T > 400^{\circ}\text{C}$ практически

все водородосодержащие дефекты отожжены, то можно предположить, что обнаруженная полоса поглощения связана с атомарным водородом в решетке германия.

Известно [2], что в германии облученном протонами при криогенных температурах наблюдаются две интенсивные полосы поглощения при 745 и 1794 см^{-1} , каждая из которых связана с атомарным водородом, расположенным вдоль оси $\langle 111 \rangle$. Полоса 1794 см^{-1} обусловлена колебаниями положительно заряженного атома H^+ а положении BC (центре связи Si-Si с максимумом электронной плотности), в то время как полоса 745 см^{-1} определяется колебаниями отрицательно заряженного водорода в тетрагональном состоянии T_d . Однако эти полосы отжигаются при температурах 210 и 145 K соответственно. Таким образом, природа обнаруженной локальной моды поглощения с максимумом при $\lambda = 868\text{ см}^{-1}$ и механизм ее уширения требует дальнейших исследований.

Заключение

В германии, имплантированном ионами водорода, при последующей термообработке $T = 400^{\circ}\text{C}$ обнаружена полоса поглощения с максимумом при $\nu_{\text{max}} = (868 \pm 1,4)\text{ см}^{-1}$ и полушириной $\Delta = (70,3 \pm 8)\text{ см}^{-1}$. Происхождение этой локальной колебательной моды связывается с атомарным водородом, внедренным в решетку германия.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке БРФФИ (грант №Ф04МС-028).

Список литературы

1. Lupke G., Tolu N.H., Feldman L.C. // J.Appl.Phys. – 2003. – V.93. - № 5. – P.2317.
2. Budde M. et. al. // Phys.Rev.Lett. – 2000. – V.85. - №14. – P.2965.
3. Покотило Ю.М., Петух А.Н., Литвинов В.В. // ПЖТФ. – 2003. – Т.29. - № 19. – С.26.
4. Kaizer W., Thurmond C.D. // J.Appl.Phys. – 1961. – V.32. – P.115

IR-ABSORPTION OF GERMANIUM DOPED WITH HYDROGEN IONS

O.Yu.Smirnova¹⁾, V.I.Tomin²⁾

¹⁾Belarussian State University, Nezavisimosti sq., 4, 220050, Minsk, tel.: +375172095534,
e-mail: smirno@bsu.by

²⁾Institute of physics of Pomorskoj Pedagogical Academy, Archishevskogo, 22v, 76-200, Slupsk, Poland

IR absorption of germanium doped with hydrogen ions has been studied depending on the duration of the thermotreatment at 400°C . We report on discovering absorption band with the maximum at $868 \pm 8\text{ см}^{-1}$. The analysis is given for the relation of the band with local vibration mode of atomic hydrogen in the Ge lattice.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗА ПРИ ВЫСОКОДОЗОВОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ИМПЛАНТАЦИИ АЗОТА И БОРА

В.В. Углов

Белорусский государственный университет, пр-т Независимости, 4, 220050 Минск, Беларусь
тел. +375 17 2095512, e-mail: uglov@bsu.by

Изучены структурно-фазовые превращения в тонких пленках железа, подвергнутых моно- и полиэнергетической последовательной ионной имплантации (ПЭПИИ) азота и бора, а также термическому отжигу. Выявлено, что последовательность облучения $N^+ + B^+$ приводит к образованию термически устойчивого боронитрида $\epsilon\text{-Fe}_{2+x}(\text{N},\text{B})$ переменного ($0 < x < 1$) состава. В процессе ПЭПИИ $B^+ + N^+$ формируется тройной металлический аморфный сплав $a\text{-(Fe-B-N)}$, в котором сосуществует фазы с магнитным $a\text{-(Fe-B,N)}_m$ и парамагнитным $a\text{-(Fe-B,N)}_p$ упорядочением, а так же имеет место дополнительное образование химической связи B-N.

Введение

Одним из перспективных направлений совершенствования ионно-имплантационной металлургии и ее практической реализации является применение метода последовательной ионной имплантации (ПИИ). ПИИ открывает новые уникальные возможности формирования стабильных многофазных (многоэлементных) систем (соединений) в том числе аморфных сплавов, а также синтеза сверхтвердых соединений типа $c\text{-BN}$ [1-2], физико-химически совместимых с объемом облучаемой мишени. Соответствующий выбор типов ионов, их энергий и доз как при моно-, так и при полиэнергетических режимах имплантации позволяет изменять и совмещать профили распределения примесей, кинетику структуро- и дефектообразования и, тем самым, осуществлять направленную модификацию физико-механических свойств приповерхностных областей металлов и сплавов. Детальное понимание процессов, ответственных за кинетику структурно-фазовых преобразований (СФП) при ПИИ требует использования моноэнергетических сепарированных пучков ионов с низкими плотностями тока. Целью настоящей работы является установление основных механизмов СФП в тонких пленках железа при различных последовательностях облучения ионами N^+ и B^+ , а также термической устойчивости имплантационной системы Fe-N-B.

Методика эксперимента

Для сопоставления и выяснения механизмов СФП облучение всех типов железных образцов и стали У8А осуществлялось в режиме моноэнергетической ПИИ ($N^+ + B^+$ и $B^+ + N^+$). Выбор последовательности облучения был основан как на возможности формирования в имплантационной системе Fe-B-N новых метастабильных состояний и аморфных фаз, так и упрочняющих нитридных, боридных и боронитридных соединений. Величины энергий ионов E_B и E_N определялись необходимостью совпадения концентрационных профилей. Плотность тока ионов азота (j_N) составляли 1,5 и 3,5 мкА/см², ионов бора (j_B) – 1,5 мкА/см². Дозы облучения (D_N , D_B) изменялись в интервале ($2 \cdot 10^{16}$ – $2 \cdot 10^{17}$) ион/см². В случае ПИИ $B^+ + N^+$ дозы бора выбирались такими, чтобы достигался интервал внедрённых концентрацией 15-30 ат.%. При этом учитывалась возможность ре-

ализации механизма прямой аморфизации при ИИ [3]. В случае полиэнергетической последовательной ионной имплантации (ПЭПИИ) выбор доз и энергии облучения определялся необходимостью формирования однородно-легированных слоёв. ПЭПИИ бора проводилась в режиме 1 ($2,0 \cdot 10^{17} B^+/\text{см}^2$ (60 кэВ) + $1,0 \cdot 10^{17} B^+/\text{см}^2$ (24 кэВ)). Суммарные дозы имплантации (D_{B+N}) при ПЭПИИ выбирались с целью формирования следующих соотношений концентрации бора и азота: $N_B < N_N$ (режим 2), $N_B = N_N$ (режим 3), $N_B > N_N$ (режим 4). Изохронный отжиг осуществлялся в интервале температур 30 – 700°C в вакууме $\sim 10^{-3}$ Па. Имплантированные образцы исследовались с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), конверсионной мессбауэровской электронной спектроскопией (КМЭС), масс-спектрометрией вторичных ионов (МСВИ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС).

Результаты и обсуждение

Методами ПЭМ и МСВИ обнаружено, что ПИИ $N^+ + B^+$ в диапазоне доз $(3-6) \cdot 10^{16} N^+/\text{см}^2 + (3-6) \cdot 10^{16} B^+/\text{см}^2$ ($j_N = 1,5$ мкА/см²) в тонкие плёнки железа приводит к преимущественному формированию гексагонального боронитрида $\epsilon\text{-Fe}_{2+x}(\text{N},\text{B})$ переменного ($0 < x < 1$) состава (рис. 1а). При этом не происходит формирование стабильного соединения Fe_2B , образующегося в результате моноэлементной ИИ B^+ . При повышенных $j_N \approx 3,5$ мкА/см² обнаружено также образование фазы $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ (рис. 1б). При возрастании дозы облучения от $2 \cdot 10^{16}$ до $1,2 \cdot 10^{17}$ ($N^+ + B^+$)/см² происходит увеличение объемной доли ϵ -боронитрида (рис. 1в). Формирование ϵ -боронитридной фазы имеет место, как в объёме кристаллитов железа, так и на межзёрненных границах. В первом случае образование ϵ -фазы имеет место в результате процессов генерации точечных дефектов, их кластеризации и трансформации в протяженные радиационные дефекты в виде дислокационных петель с дефектами упаковки, на которых происходит процесс - сегрегации внедрённых атомов, а затем зарождения и роста гексагональных ϵ -выделений. На выделения ϵ -боронитридной фазы из пересыщенного твердого раствора Fe-N в процессе облучения его ионами B^+ указывает и увеличение

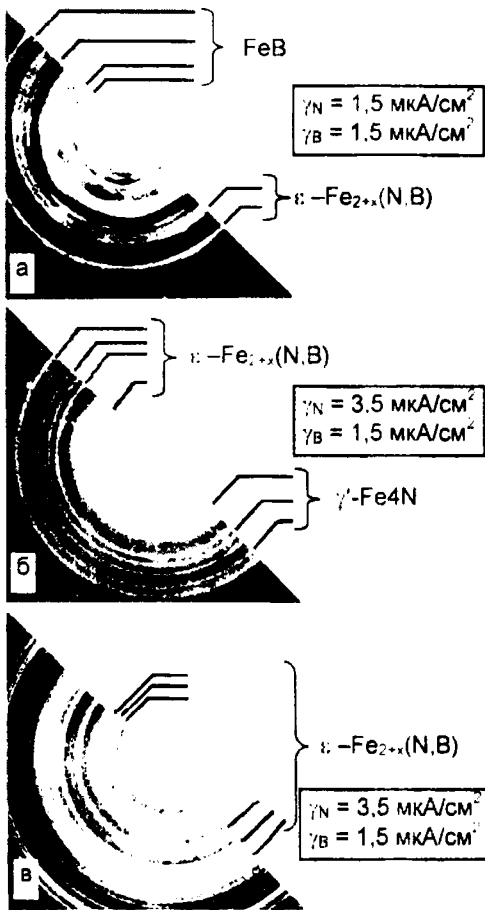


Рис. 1. Электронограммы от пленок α -Fe, последовательно имплантированных ионами N^+ + B^+ при различных суммарных дозах ($D_N + D_B$) и плотностях тока ($\gamma_{N,B}$): а) – $3 \cdot 10^{16} N^+/cm^2 + 6 \cdot 10^{16} B^+/cm^2$; б) – $6 \cdot 10^{16} N^+/cm^2 + 3 \cdot 10^{16} B^+/cm^2$; в) – $6 \cdot 10^{16} N^+/cm^2 + 6 \cdot 10^{16} B^+/cm^2$.

коэффициента вторичной эмиссии ионов железа из дважды имплантированных образцов, определенном методом МСВИ.

При смене последовательности облучения $B^+ + N^+$ обнаружена и исследована перестройка спектров конверсионных мессбауэровских электронов. Расчет параметров сверхтонкого взаимодействия (эффективных магнитных полей в области расположения ядра, квадрупольного расщепления, изомерного сдвига) в локально неоднородных системах, сформированных в режиме ПИИИ и ПЭПИИ ($B^+ + N^+$), указывает на процессы формирования аморфных фаз $a-(Fe-B,N)_m$ и $a-(Fe-B,N)_p$. Методами КМЭС впервые обнаружено явление фазового расслоения, в результате которого одновременно сосуществуют аморфные фазы $a-(Fe-B,N)_m$ и $a-(Fe-B,N)_p$, различающиеся не только количественно, т.е. по своему среднему химическому составу, но и качественно, т.е. характеризующиеся различным магнитным упорядочением (рис. 2).

При этом пороговая концентрация металлотида, необходимая для формирования аморфных парамагнитных фаз $a-(Fe-B)_p$, $a-(Fe-B,N)_p$ при однопучковом (B^+) и двухпучковом ($B^+ + N^+$) режимах имплантации существенно ниже (на 10 ат.%) чем в случае сверхбыстрой закалки [4]. Данный процесс обусловлен перераспределением имплан-

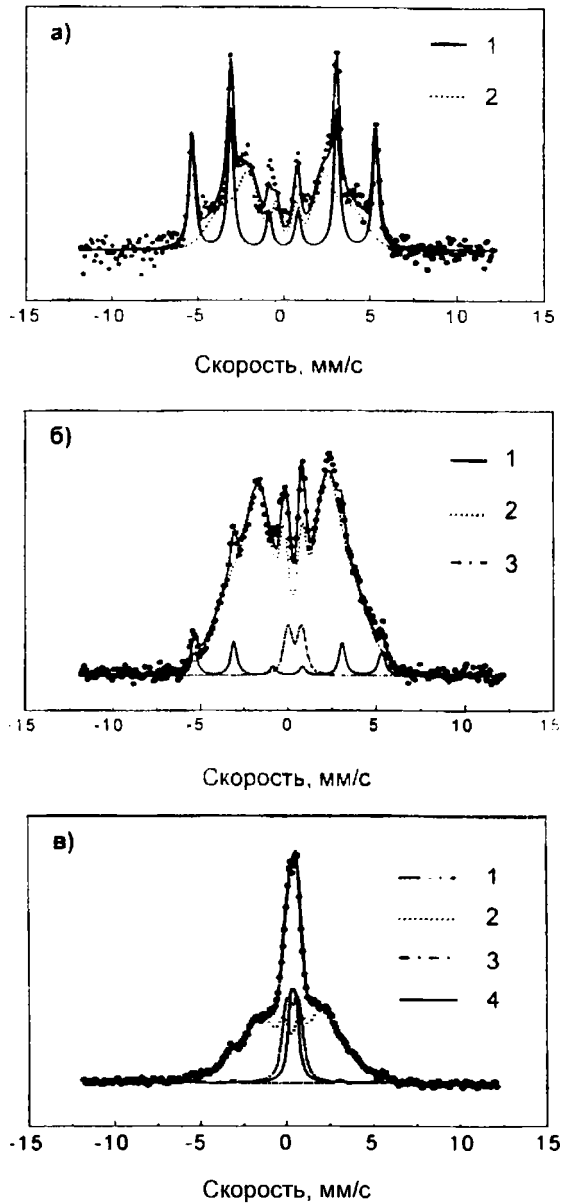


Рис. 2. Мессбауэровские спектры пленок (150 нм) α -Fe после ПЭПИИ ионами $B^+ + N^+$: а) – режим 2 ($N_B = N_N$): $2.0 \times 10^{17} B^+/cm^2$ (60кэВ) и $1.0 \times 10^{17} B^+/cm^2$ (24кэВ) + $1.0 \times 10^{17} N^+/cm^2$ (75кэВ) и $0.5 \times 10^{17} N^+/cm^2$ (32кэВ); б) – режим 3 ($N_B > N_N$): $2.0 \times 10^{17} B^+/cm^2$ (60кэВ) и $1.0 \times 10^{17} B^+/cm^2$ (24кэВ) + $2.3 \times 10^{17} N^+/cm^2$ (75кэВ) и $1.3 \times 10^{17} N^+/cm^2$ (32кэВ); в) – режим 4 ($N_B < N_N$): $2.0 \times 10^{17} B^+/cm^2$ (60кэВ) и $1.0 \times 10^{17} B^+/cm^2$ (24кэВ) + $4.0 \times 10^{17} N^+/cm^2$ (75кэВ) и $2.0 \times 10^{17} N^+/cm^2$ (32кэВ). Парциальные спектры фаз: 1 – α -Fe, 2 – $a-(Fe-B,N)_m$, 3 – $a-(Fe-B,N)_p$, 4 – ϵ -Fe₂N.

тантов под влиянием пиков смещения и термических пиков. Процессы формирования локальной неоднородности взаимосвязаны с фазовым составом системы Fe-B-N. В частности, показано, что по мере роста N_N в имплантационной системе Fe-B имеет место следующая последовательность СФП: $a-Fe + a-(Fe-B)_m \rightarrow a-Fe + a-(Fe-B,N)_m \rightarrow a-Fe + a-(Fe-B,N)_m + a-(Fe-B,N)_p + \epsilon-Fe_2N$ (рис. 2).

Определены условия и режимы ПЭПИИ ($B^+ + N^+$) в железе, обеспечивающие переход бора из несвязанного (B-B) состояния, соответствующего аморфной фазе $a-(Fe-B)$ в состояние, кото-

рому отвечает химическая связь B-N, являющаяся возможным зародышем как кубического (с-BN), так и гексагонального (h-BN) нитрида бора [6,7]. Движущей силой такого процесса является фазовое расслоение, сопровождающееся локальным перераспределением атомов бора и азота между фазами $a\text{-(Fe-B,N)}_m$ и $a\text{-(Fe-B,N)}_p$. Из анализа спектров ОЭС [5] и РФЭС (рис. 3) впервые обнаружено, что химические связи B-N локализованы внутри (30 – 100 нм) аморфизированного железа и им отвечают $N_B = N_N \approx 12$ ат. %.

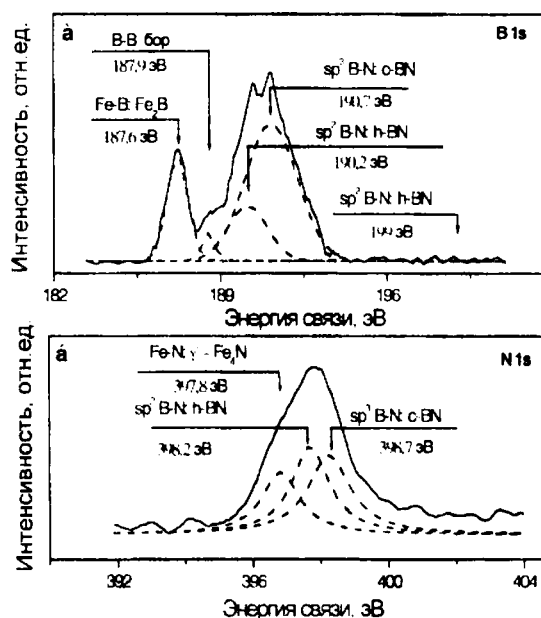


Рис. 3. Рентгеновские фотоэлектронные спектры В 1s (а) и N 1s (б) от пленок $\alpha\text{-Fe}$, подвергнутых ПЭПИИ ($2,0 \times 10^{17} \text{ В}^+/\text{см}^2$ (60 кэВ) и $1,0 \times 10^{17} \text{ В}^+/\text{см}^2$ (24 кэВ) + $2,3 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{см}^2$ (75 кэВ) и $1,3 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{см}^2$ (32 кэВ)) и постимплантационный отжиг (500°C , 1 час).

С помощью методов ПЭМ и МСВИ установлено, что при различных последовательностях облучения происходит повышение термической стабильности фазового состава тройной имплантационной системы Fe-N-B. Для случая $\text{N}^+ + \text{B}^+$ оно достигает $200\text{--}300^\circ\text{C}$, что обусловлено термической устойчивостью синтезируемого боронитрида $\epsilon\text{-Fe}_{2+x}(\text{N,B})$ по сравнению с нитридами $\epsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N}$ и $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$, образующимися при МИИ (N^+). Во втором случае ($\text{B}^+ + \text{N}^+$) имеет место увеличе-

ние до температуры 500°C стабильности аморфной $a\text{-(Fe-B,N)}$ по сравнению с бинарной $a\text{-(Fe-B)}$. Из анализа спектров КМЭС и РФЭС выявлено, что постимплантационный отжиг при $T=500^\circ\text{C}$ аморфной системы Fe-B-N, синтезируемой при ПЭПИИ ($\text{B}^+ + \text{N}^+$) приводит к эвтектической кристаллизации фазы $a\text{-(Fe-B,N)}_m$ с образованием фаз Fe_2B и $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$, а также к формированию дополнительных боронитридных (B-N) химических связей, возможно принадлежащих к кубической (с-BN) и/или гексагональной (h-BN) модификациям нитрида бора.

Заключение

Обоснованы физические принципы и условия формирования термически устойчивого боронитрида в $\epsilon\text{-Fe}_{2+x}(\text{N,B})$ переменного ($0 < x < 1$) состава, а также тройного аморфного металлического сплава $a\text{-(Fe-B,N)}$ в процессе ПИИ и ПЭПИИ $\text{N}^+ + \text{B}^+$ в тонкие плёнки железа.

Обнаружено явление фазового расслоения, обуславливающее сосуществование аморфных фаз с магнитным $a\text{-(Fe-B,N)}_m$ и парамагнитным $a\text{-(Fe-B,N)}_p$ упорядочением в процессе ПЭПИИ ($\text{B}^+ + \text{N}^+$).

Обнаружено значительное по сравнению со сверхбыстрой закалкой из жидкой фазы снижение пороговой концентрации металлоида, необходимой для формирования аморфных парамагнитных фаз $a\text{-(Fe-B)}_p$ и $a\text{-(Fe-B,N)}_p$, при двухпучковом ($\text{B}^+ + \text{N}^+$) режиме имплантации.

Установлены условия ПЭПИИ $\text{B}^+ + \text{N}^+$ для формирования химической связи B-N в скрытых слоях амортизированного железа.

Автор выражает благодарность Федотовой Ю.А. и Кулешову А.К. за проведение отдельных структурно-фазовых исследований.

Список литературы

- Ohtani S., Mizutani Y., Takagi T. // Nucl. Instrum. Meth. – 1993. – vol. B80/81. – P.336.
- Faussemagne A., Delichere P., Moncoffre N. e.a. // Surf. Coat. Technol. – 1996. – vol. 83, N 70. – P.70.
- Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлах / – М.: Металлургия, 1990. – 216 с.
- Chien C.L., Unruh K.M. // Phys. Rev. – 1982. – V. B25. – P.5790.
- Uglov V.V., Fedotova J.A., Jaglelski J. e.a. // Nucl. Instrum. Meth. – 1999. – vol. B159. – P.218.

THE VARIATION OF STRUCTURAL-PHASE STATE OF IRON UNDER THE INFLUENCE OF HIGH-DOSE SUCCESSIVE IMPLANTATION OF NITROGEN AND BORON

V.V. Uglov

Belarusian State University, 4 Independence Pr., 220050 Minsk, Belarus,
tel. +375 17 2095512, e-mail: uglov@bsu.by

Structural-phase transformations in thin films of iron subjected by mono- and polyenergetic successive ion implantation (PSII) of nitrogen and boron and also by thermal annealing are studied. The succession of irradiation $\text{N}^+ + \text{B}^+$ was revealed to result in the formation of thermally stable boronitride $\epsilon\text{-Fe}_{2+x}(\text{N,B})$ of variable ($0 < x < 1$) composition. Ternary metallic alloy $a\text{-(Fe-B,N)}$ in which phases with magnetic $a\text{-(Fe-B,N)}_m$ and paramagnetic $a\text{-(Fe-B,N)}_p$ ordering coexist is formed in the process of PSII ($\text{B}^+ + \text{N}^+$) and also the additional formation of chemical bond B-N takes place.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФЕРРОМАГНИТНОГО ОТКЛИКА В РУТИЛЕ (TiO_2), ИМПЛАНТИРОВАННОМ ИОНАМИ КОБАЛЬТА

Р.И.Хайбуллин¹⁾, Ш.З.Ибрагимов²⁾, Л.Р.Тагиров^{1,2)}, В.Н.Попок³⁾, И.Б.Хайбуллин¹⁾

¹⁾ Казанский физико-технический институт, Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия
тел.: +7-8432-721241 e-mail: rik@kfti.knc.ru

²⁾ Казанский Государственный Университет, ул. Кремлевская 18, 420008 Казань, Россия

³⁾ Университет Гётеборга, 41296 Гётеборг, Швеция

Монокристаллические (100)- и (001)-пластинки рутила были имплантированы ионами Co^+ энергией 40 кэВ при различных дозах $0.1 - 1.5 \times 10^{17}$ ион/см² с целью исследования процесса формирования ферромагнитного отклика в диамагнитной матрице TiO_2 . Методами индукционной магнитометрии и дифференциального термомагнитного анализа показано, что с ростом дозы в имплантированном рутиле формируется две магнитные фазы с температурами магнитного упорядочивания $T_{C1} \sim 850$ °К и $T_{C2} \sim 700$ °К, соответственно. Формирование первой фазы обусловлено зарождением и ростом в приповерхностном слое рутила суперпарамагнитных наночастиц металлического кобальта. Вторая ферромагнитная фаза, регистрируемая при дозах $\geq 0.75 \times 10^{17}$ ион/см² и характеризующаяся петлей гистерезиса, связана с магнитными Co^{2+} ионами, которые изоморфным образом замещают ионы Ti^{4+} в матрице TiO_2 . Вследствие ионного распыления поверхности и окисления наночастиц кобальта при наибольших дозах фаза с более низкой $T_{C2} \sim 700$ °К доминирует и обуславливает сильный анизотропный ферромагнетизм в имплантированных образцах рутила.

Введение

Недавно в работах [1-3] мы показали, что монокристаллические пластинки TiO_2 структуры рутила, имплантированные ионами кобальта с высокой дозой 2.0×10^{17} ион/см², проявляют сильный анизотропный ферромагнитный отклик вплоть до температуры $T_C \sim 700$ °К. Однако природа наблюдаемого ферромагнетизма и физические механизмы его возникновения не были окончательно установлены. С целью изучения процесса зарождения ферромагнетизма в диамагнитной матрице TiO_2 мы провели новые эксперименты по имплантации рутила ионами кобальта в широком интервале доз облучения. В настоящей работе представлены результаты наших исследований, показывающие динамику и специфику развития магнитного отклика в рутиле с ростом количества внедряемой примеси кобальта. В частности, мы показываем, что в определенном интервале доз в имплантированном рутиле могут сосуществовать две магнитные фазы, природа которых кратко обсуждается в заключительной части работы.

Экспериментальная часть

Монокристаллические (100)- и (001)-пластинки синтетического рутила (TiO_2) были облучены ионами Co^+ энергией 40 кэВ в интервале доз $0.1 - 1.5 \times 10^{17}$ ион/см² при плотности ионного тока $8-9$ мкА/см² на ионном ускорителе ИЛУ-3. Имплантация проводилась в остаточном вакууме 10^{-5} Торр на держателе образцов с водяным охлаждением.

Магнитные свойства имплантированных пластинок рутила исследовались методами индукционной магнитометрии и дифференциального термомагнитного анализа (ДТМА). Полевые зависимости наведенного и остаточного магнитного момента регистрировались на коэрцитивном спектрометре [4] при комнатной температуре с разверткой магнитного поля до 500 мТл. Термомагнитные кривые были записаны на экспериментальной ДТМА установке [5] со скоростью нагрева образцов 100 °К/мин в атмосфере воздуха

в постоянном магнитном поле 200 мТл. При обработке результатов магнитных измерений диамагнитный вклад от подложки был вычтен, а величина регистрируемого магнитного момента была приведена к массе исследуемого образца.

В дополнении к магнитным измерениям были проведены исследования элементно-фазового состава и морфологии поверхности пластинок рутила, имплантированных с наибольшей дозой 1.5×10^{17} ион/см². Элементный микроанализ выполнялся на сканирующем микроскопе *JSM-6460 LV*, оборудованным энергодисперсионным рентгеновским спектрометром *Oxford INCA Energy 300*. Фазово-структурный анализ проводился на рентгеновском дифрактометре *ДРОН-2*. Образы поверхности исходных и имплантированных пластинок рутила были получены на атомно-силовом микроскопе *Dimension 3000* в режиме полуконтактной моды. Коэффициент распыления поверхности рутила в результате ионного облучения был получен путем непосредственно измерения величины ступеньки между облученной и необлученной частью образца на алмазном профилемере *Tencor P-15*.

Результаты и их обсуждение

Согласно *TRIM* алгоритму средний пробег ионов кобальта с энергией 40 кэВ в матрице TiO_2 имеет значение $R_p \approx 22$ нм, а статистический разброс $\Delta R_p \approx 9$ нм. Для максимальной дозы 1.5×10^{17} ион/см² рассчитанное значение средней концентрации кобальта в поверхностном слое толщиной $R_p + 2\Delta R_p \approx 40$ нм составляет порядка 40 ат. %. Однако, благодаря высокой плотности ионного тока, происходит сильный разогрев облучаемого слоя, и значительная часть примеси кобальта может диффундировать как к поверхности, так и в объем пластинки рутила.

Динамика развития магнитного отклика в имплантированных (100)-пластинках рутила с ростом дозы показана на рис.1. Образцы рутила, при дозах имплантации ниже, чем 0.4×10^{17} ион/см², проявляют парамагнитные свойства (рис.1А). С

дальнейшим увеличением количества внедряемого кобальта магнитный отклик ставится сильнее, а поведение полевой зависимости намагниченности в плоскости облучения рутила приобретает нелинейный характер с тенденцией к насыщению при высоких значениях магнитного поля. В интервале доз $0.5 - 0.7 \times 10^{17}$ ион/см² формируемая Co:TiO₂ композитная система проявляет суперпарамагнитное поведение при комнатной температуре (рис.1B), а затем, с последующим ростом дозы $0.75 - 1.0 \times 10^{17}$ ион/см², слабый (мягкий) ферромагнитный отклик (рис.1C). Наконец, при дозах $\geq 1.25 \times 10^{17}$ наблюдается сильный ферромагнетизм, характеризуемый широкой петлей магнитного гистерезиса с параметрами: коэрцитивное поле $B_c \sim 100$ мТл и соотношение величин остаточной намагниченности к намагниченности насыщения $M_{rem}/M_{rem.} \sim 0.85$ (рис.1D). Наблюдаемый ферромагнетизм проявляет как анизотропию формы "легкая" плоскость [1,2], характерную для тонких ферромагнитных пленок, так и магнито-кристаллографическую анизотропию, проявляющуюся в том, что форма и параметры петли гистерезиса в плоскости облучения рутила сильно зависят от ориентации приложенного магнитного поля по отношению к кристаллографическим осям имплантированной пластинки [3].

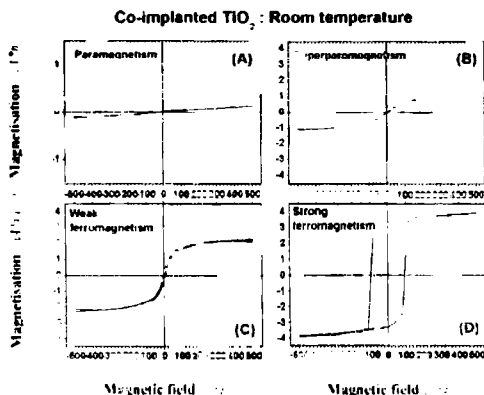


Рис.1. Полевые зависимости намагниченности (100)-пластинок рутила, имплантированных кобальтом при дозах: (A) 0.3×10^{17} (B) 0.6×10^{17} (C) 1.0×10^{17} (D) 1.5×10^{17} .

Температурные зависимости величины намагниченности насыщения для (001)-пластинок рутила, имплантированных с разными дозами, приведены на рисунке 2. Термомагнитный анализ суперпарамагнитных образцов, имплантированных с дозой 0.5×10^{17} , показывает наличие в них одной ферромагнитной фазы с температурой перехода магнетик-немагнетик $T_{C1} \sim 850$ °К (кривая 1). В образцах со слабым ферромагнитным откликом (дозы $0.75 - 1.0 \times 10^{17}$ ион/см²) наблюдаются две характерные точки магнитного упорядочения $T_{C1} \sim 850$ °К и $T_{C2} \sim 700$ °К (кривые 2 и 3). Иными словами, в Co:TiO₂ композитной системе сосуществуют две ферромагнитные фазы. С последующим ростом дозы и появлением сильного ферромагнетизма вклад в намагниченность от первой высокотемпературной фазы становится незначительным (кривая 4). Наконец, в образце имплантированном с максимальной дозой 1.5×10^{17} ион/см² высокотемпературная фаза

практически исчезает, и в системе доминирует ферромагнитная фаза с более низкой температурой перехода $T_{C2} \sim 700$ °К (кривая 5).

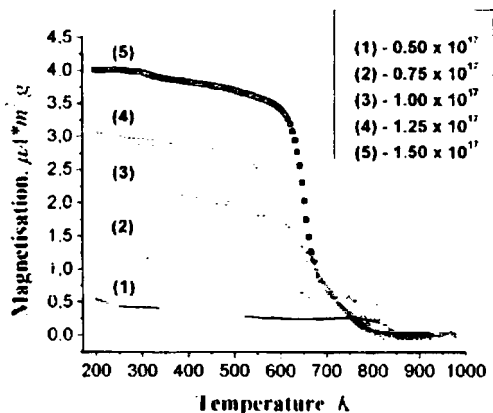


Рис.2. Термомагнитные кривые (001)-пластинок рутила, имплантированных кобальтом при различных дозах.

Элементный анализ имплантированного слоя рутила показал наличие только внедренной примеси кобальта и структурообразующих элементов - титана и кислорода с пониженным содержанием последнего. Рентгенографическая съемка образцов выявила лишь наличие в них кратных отражений от серии плоских сеток монокристаллической подложки рутила и, при максимальной дозе имплантации, очень слабые рефлексы новообразованной кристаллической фазы, по своим характеристикам соответствующей оксиду кобальта Co₃O₄. При этом исследование морфологии поверхности таких образцов показало наличие большого числа новообразований в виде наноразмерных (~200 нм в основании) возвышенностей неправильной формы. Ионное распыление поверхности пластинок рутила составило ~20-25 нм при наибольшей дозе имплантации, что по порядку величины сопоставимо с длиной среднего пробега ионов кобальта в матрице TiO₂.

Обсуждая эволюцию магнитного отклика и природу двух магнитных фаз, мы исходим из модели формирования в имплантированных образцах рутила двух независимых слоев с различным содержанием и валентным состоянием примеси кобальта. При дозах выше, чем 0.3×10^{17} ион/см², имплантация ионов кобальта ведет к зарождению и росту наноразмерных магнитных частиц металлического кобальта в первом (приповерхностном) слое рутила. Благодаря малому размеру (менее 5 нм), наночастицы кобальта не дают рефлексов в рентгеноструктурных измерениях, имеют пониженную, по сравнению с объемным кобальтом, величину температуры Кюри ($T_{C1} \sim 850$ °К) и проявляют суперпарамагнитные свойства при комнатной температуре. Однако помимо слоя с наночастицами кобальта, часть внедренной примеси диффундирует вглубь подложки рутила и посредством парамагнитных ионов Co²⁺ замещает изоморфным образом ионы Ti⁴⁺ в матрице TiO₂. Таким способом, в имплантированном рутиле формируется второй (более заглубленный) слой, обогащенный примесью кобальта. Факт наличия

парамагнитных Co^{2+} ионов в матрице имплантированного рутила был подтвержден нами путем ЭПР измерений при пониженных (гелиевых) температурах [1]. С последующим ростом дозы динамика развития двух слоев различна. В результате ионного распыления первый слой начинает выступать на поверхность и, тем самым, стимулируется процесс окисления наночастиц кобальта и формирования антиферромагнитного оксида кобальта (Co_3O_4) с низкой температурой Нееля $T_N \sim 25^\circ\text{K}$. Следовательно, магнитный вклад от наночастиц металлического кобальта в полную намагниченность насыщения композитной $\text{Co}:\text{TiO}_2$ системы при превышении некой критической дозы начнет снижаться. Напротив, с ростом дозы, во втором слое происходит монотонное накопление примеси в виде парамагнитных Co^{2+} ионов. При определенной концентрации (дозе) часть таких ионов, связанных непрямым обменным взаимодействием через электрон на соседней кислородной вакансии [1-3], образует магнитоупорядоченные области и, тем самым, обуславливает слабый ферромагнитный отклик при комнатной температуре в образцах, имплантированных с дозами $0.75 - 1.0 \times 10^{17}$ ион/см². В этом случае температура магнитного перехода $T_{C2} \sim 700^\circ\text{K}$, по-видимому, определяется величиной косвенного обменного взаимодействия между Co^{2+} ионами. При дозах $\geq 1.25 \times 10^{17}$ ион/см² происходит перколяция магнитных областей и формирование бесконечного ферромагнитного кластера. Другими словами, в объеме рутила формируется тонкая ферромагнитная пленка с анизотропией в плоскости, соответствующей кристаллографической ориентации облучаемой пластинки TiO_2 . Стоит отметить, что при этом большинство изначально внедренной примеси кобальта находится в форме наночастиц оксида кобальта,

которые либо слегка заглублены, либо лежат на поверхности имплантированного рутила.

Заключение

Мы исследовали влияния дозы имплантации кобальта на магнитные свойства монокристаллических пластинок рутила. В результате имплантации в матрице TiO_2 формируется два магнитных слоя. В первом приповерхностном слое с увеличением дозы имеет место процесс зарождения и роста наночастиц металлического кобальта, что обуславливает суперпарамагнитные свойства рутила при комнатной температуре. Второй, более заглубленный слой содержит магнитные Co^{2+} ионы в форме примеси, замещающей ионы Ti^{4+} в матрице TiO_2 изоморфным образом. При высоких дозах, благодаря накоплению и непрямоу обменному взаимодействию Co^{2+} ионов, имплантированные пластинки рутила проявляют сильный анизотропный ферромагнетизм при комнатной температуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов: № НШ 1904.2003.2 "Ведущие научные школы РФ" и программы Президиума РАН "Низкоразмерные квантовые структуры".

Список литературы

1. R.I. Khaibullin, L.R. Tagirov, B.Z. Rameev et al. // J. Phys.: Condens. Matter. -2004. - Vol. 16. - L443.
2. B. Aktas, F. Yildiz, B. Rameev, R. Khaibullin et al. // Phys. Stat. Sol. C. - 2004. - Vol. 1. - P.3319
3. N. Akdogan, B.Z. Rameev, L. Dorosinsky et al. // J. Phys.: Cond. Matter. -2005. - Vol. 17. - L359.
4. Буров Б.В., Нургалиев Д.К., Ясонов П.Г. Коэрцитивный спектрометр. - Авторское свидетельство СССР. - 1981. - № 851293.
5. Burov B., Jasonov P., Nurgaliev D., Ibragimov Sh. // Ann. Geophys. - 1996 - Vol.14 (Suppl.1) - P.133.

FORMATION OF FERROMAGNETIC RESPONSE IN RUTILE (TiO_2) BY IMPLANTATION WITH COBALT IONS

R.I.Khaibullin¹), Sh.Z.Ibragimov²), L.R.Tagirov^{1,2)}, V.N.Popok³⁾ and I.B.Khaibullin¹⁾
 Kazan Physical-Technical Institute, Sibirsky Trakt 10/7, 420029 Kazan, Russia
 phone:+7 (8432) 72-12-41, fax:+7 (8432) 72-50-75, e-mail: rik@kfti.knc.ru
 Kazan State University, Kremlevskaya 18, 420008 Kazan, Russia
³⁾Goteborg University, Goteborg, 41296, Sweden

Monocrystalline (100)- and (001)- plates of rutile were implanted with 40 keV Co^+ ions in the dose range of $0.1 - 1.5 \times 10^{17}$ ion/cm² to study origin of ferromagnetism in $\text{Co}:\text{TiO}_2$ composite system. Nucleation of the ferromagnetisms in rutile with increasing dose was investigated using differential thermo-magnetic analysis and coil magnetometric technique. Co-implanted rutile plates show paramagnetic properties at doses below 0.4×10^{17} ion/cm². Then, in the dose range of $0.5 - 0.7 \times 10^{17}$ the $\text{Co}:\text{TiO}_2$ system reveals superparamagnetic behavior with magnetic-nonmagnetic transition at temperature of 850°K . We regard the observed superparamagnetism to nucleation and growth of Co nanoparticles in the irradiated layer of rutile. Ferromagnetic response appears at the dose above 0.75×10^{17} ion/cm². It is characterized by lower transition temperature $T_c \sim 700^\circ\text{K}$ and the hysteresis loop at room temperature. The ferromagnetic phase coexists with the superparamagnetic one in the dose range of $0.75 - 1.0 \times 10^{17}$ ion/cm² - the composite system shows two magnetic transition temperatures, 700 and 850°K . At highest implantation doses the superparamagnetic phase disappears due to surface sputtering and oxidation of Co nanoparticles, only the strong ferromagnetism with $T_c \sim 700^\circ\text{K}$ takes place in these samples. We attribute the observed ferromagnetism to exchange coupled Co^{2+} magnetic ions substituting titanium in the lattice sites of rutile.

ЛОКАЛИЗАЦИЯ ИМПЛАНТИРОВАННОГО УГЛЕРОДА В КРЕМНИИ

А.Р.Челядинский¹⁾ М.Джадан²⁾, В.Б.Оджаев¹⁾, О.В.Мильчанин¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, 220050, г. Минск, пр. Ф. Скорины, 4

²⁾Tafila Technical University, Madaba, B.O: Box 612, Jordan

Рентгенодифракционным методом в режиме двухкристального спектрометра изучена локализация в кремнии по узлам и междоузлиям внедряемой примеси углерода в зависимости от плотности тока имплантации. С ростом плотности тока ионов доля примеси в узлах решетки растет, что связывается с увеличением мгновенной концентрации вакансий и подавлением вытеснения примеси из узлов решетки междоузельными атомами кремния.

Введение

Во время имплантации примесей в кремний генерируется большое количество радиационных дефектов, устойчивых при комнатных температурах. При последующей термообработке ионно-имплантированных структур, необходимой для перевода внедренных примесей в узлы решетки (электрической активации) и отжига радиационных дефектов, часть из точечных дефектов перестраивается в так называемые остаточные нарушения: стержнеобразные {113} дефекты и дефекты упаковки, ограниченные дислокационными петлями. Эти нарушения имеют междоузельную природу и вносят глубокие уровни в запрещенную зону кремния, тем самым в значительной степени определяя генерационно-рекомбинационные процессы в кремнии.

Известно, что присутствие углерода в кремнии подавляет образование остаточных нарушений. Необходимым условием положительного эффекта является расположение углерода в узлах решетки. Для этого предлагается после имплантации углерода имплантировать слои кремния более тяжелыми ионами, например аргоном [1], для аморфизации слоя. При последующей рекристаллизации атомы углерода располагаются в узлах решетки кремния. Эта сложная процедура не пригодна для практического использования. Ранее нами установлено, что локализация имплантированного бора зависит от условий имплантации [2]. В данной работе исследована локализация имплантируемого углерода в кремнии по узлам и междоузлиям в зависимости от плотности тока ионов.

Методика эксперимента

Исследовалась имплантация углерода в кремний n-типа с исходным удельным сопротивлением 0,5 Ом см. Имплантация проводилась сканирующим пучком ионов с энергией 100 кэВ при эффективных плотностях тока ионов $j_{эф}$ от 0,05 до 1,0 мкА см⁻². Исследования проводили рентгенодифракционным методом в режиме двухкристального спектрометра при параллельном расположении кристалл-монокроматора и исследуемого образца на излучении $CuK\alpha_1$ в четвертом порядке отражения от плоскостей (111). Наблюдаемое изменение периода решетки кремния в результате имплантации определяется двумя факторами: радиационными дефектами, увеличивающими период решетки, и атомами углерода, сжимающими решетку, если они располагаются в узлах. Это обусловлено тем, что ковалентный радиус атома С (0,7 Å) меньше ковалентного радиуса атома Si (1,175 Å).

Результаты эксперимента и их обсуждение

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 показано изменение периода решетки Δa в слое кремния в результате имплантации ионов C^+ дозой $4 \cdot 10^{14}$ см⁻² в зависимости от плотности тока ионов $j_{эф}$. Как видно, с увеличением плотности тока ионного пучка от 0,05 до 1,0 мкА см⁻² происходит существенное уменьшение Δa .

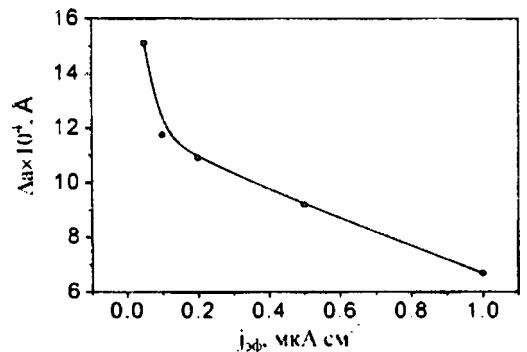


Рис. 1. Зависимость изменения периода решетки кремния Δa от плотности тока ионов C^+ $j_{эф}$. Доза – $4 \cdot 10^{14}$ см⁻².

Наблюдаемое на рис. 1 уменьшение Δa с ростом плотности тока ионов не может быть связано с уменьшением скорости введения устойчивых радиационных дефектов. В указанных пределах плотности тока имплантации температура образцов не повышалась. Уменьшение Δa может быть обусловлено тем, что с ростом плотности тока ионов большее число атомов углерода располагается в узлах решетки. Это в свою очередь определяется двумя факторами: захватом углерода на вакансиях и вытеснение его из узлов междоузельными атомами Si, возникающими при имплантации (эффект Воткинса). С ростом плотности тока имплантации растет мгновенная концентрация вакансий, что может способствовать переходу углерода в узлы решетки. Характерным для процесса ионного легирования, особенно легких ионов, является высокий уровень неупругих потерь энергии. При имплантации в кремний ионов C^+ с энергией 100 кэВ неупругие потери превышают 80%, и с ростом плотности тока ионов уровень ионизации в слое внедрения растет. Нами ранее было показано [3], что при высоком уровне ионизации в слое вытеснение примесей

бора и фосфора атомами Si может быть подавлено. Мы полагаем, что аналогичная ситуация имеет место и для углерода.

В работе [4] нами развито представление, что все примеси замещения с ковалентными радиусами, отличными от радиуса атома решетки, вытесняются из узлов междоузельными атомами Si. Междоузельные атомы кремния движутся к атомам замещения в поле упругих деформаций вокруг этих примесей. Экранирование этого взаимодействия неравновесными электронами и дырками [3] подавляет механизм направленного движения атомов Si к примесям замещения, и тем самым подавляется эффект вытеснения.

Полагая, что различия в Δa для слоев кремния, имплантированных ионами углерода с различной плотностью тока, обусловлены расположением атомов углерода в узлах решетки и исходя из ковалентных радиусов атомов кремния и углерода, можно определить различия в концентрациях углерода в узлах решетки. Для образцов, имплантированных ионами C^+ с плотностями тока 0,05 и 1,0 $\text{мкА}\cdot\text{см}^{-2}$ разница в Δa составляет $8,4\cdot 10^{-4}$ Å. Для этой разницы в Δa разница в концентрации углерода, локализованного в узлах решетки, должна составлять $1,9\cdot 10^{19}$ см^{-3} . Но при дозе ионов $4\cdot 10^{14}$ см^{-2} при энергии 100 кэВ средняя концентрация углерода в слое внедрения составляет $2\cdot 10^{19}$ см^{-3} . Это значит, что при плотности тока ионов C^+ 1,0 $\text{мкА}\cdot\text{см}^{-2}$ весь углерод находится в узлах решетки, а при плотности тока ионов 0,05 $\text{мкА}\cdot\text{см}^{-2}$ – в междоузлиях. Зависимость концентрации углерода в узлах решетки (в процентах от полной концентрации) от плотности тока имплантации представлена на рис. 2.

Заключение

Результаты исследований показывают, что количество имплантированной примеси углерода в кремнии, локализованной в узлах решетки непо-

средственно при имплантации при комнатных температурах, зависит от плотности тока ионов. Это определяется двумя факторами. Во-первых, с ростом плотности тока ионов растет мгновенная концентрация вакансий, и это способствует переходу атомов углерода в узлы решетки. Во-вторых, с ростом плотности тока ионов повышается уровень ионизации в имплантированном слое, и это

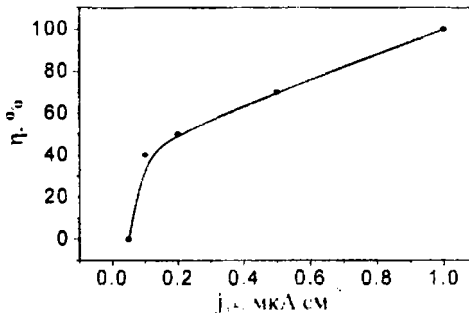


Рис. 2. Доля ($n_{уз}$) атомов углерода (%), локализованных в узлах решетки Si в зависимости от плотности тока ионов $j_{эф}$.

ведет к подавлению процесса вытеснения примесей из узлов решетки по механизму Воткинса.

Список литературы

1. Simpson T.W., Goldberg R.D., Mitchell I.V. // Appl. Phys. Lett. - 1995. - V. 67, № 11. - P. 2857.
2. Челядинский А.Р., Джадан М. // Взаимодействие излучений с твердым телом: Материалы IV Международной конференции. – Мн., 2001. – С.214.
3. Jadan M., Chelyadinskii A.R., Yavid V.Yu. // American J. Appl. Sciences. - 2005. - V. 2, № 5. - P.910.
4. Berezhnov N.I., Chelyadinskii A.R., Jadan M., Suprun-Belevich Yu.R. // Nucl. Instr. Meth. B. - 1993. - V. 73, № 3. - P.357.

LOCALIZATION OF IMPLANTED CARBON IN SILICON

A.R.Chelyadinskii¹⁾, M.Jadan²⁾, V.B.Odzhayev¹⁾, O.V.Milchanin¹⁾

¹⁾Belarus State University, Minsk, 220050, F.Skaryna Ave. 4, Belarus
e-mail: chelyadinski @ bsu.by

²⁾Tafila Technical University, Madaba, B.O: Box 612, Jordan

Localization of implanted carbon in the silicon crystal nodes depending on current ions density was investigated by X-ray diffraction method. With increase of current ions density localization of carbons atoms in the lattice nodes grows that is defined by increase of instantaneous vacancy concentration and suppression of impurity replacement from the nodes by interstitial Si atoms.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ, ГЕНЕРИРУЕМЫХ КВАЗИСТАЦИОНАРНЫМИ СИЛЬНОТОЧНЫМИ УСКОРИТЕЛЯМИ С ПРОНИЦАЕМЫМИ ТРАНСФОРМЕРАМИ

С.И.Ананин, В.М.Асташинский, А.С.Емельяненко
 Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси
 220072, Беларусь, Минск, пр. Независимости 70
 Тел.: +375 17 2841062, факс: +375 17 2840030
 E-mail: ananin@imaph.bas-net.by

Предложена двумерная модель, позволяющая описывать динамику процессов при воздействии компрессионных плазменных потоков, формирующихся в квазистационарных сильноточных плазменных ускорителях с проникаемыми катодным и анодным трансформерами (электродами), на преграды цилиндрической формы. Модель основана на использовании уравнений нестационарной магнитной радиационной газодинамики и модификации метода крупных частиц с введением магнитного поля и учетом излучения. При этом катодный трансформер ускорителя рассматривается как профилированная поверхность с концентрическими отверстиями, размеры которых характеризуют степень неполноты магнитной экранировки. Для учета проникаемости внешнего (анодного) трансформера в расчетную область включается пространство, расположенное за анодными стержнями. В результате реализации такого подхода удалось разработать модель, описывающую формирование компрессионных плазменных потоков и их воздействие на преграды в наиболее общих условиях. Предложенная модель была применена для проведения расчетов течений в квазистационарных сильноточных плазменных ускорителях типа П-50. Получены картины распределения основных параметров плазмы и магнитного поля в расчетной области. Показано, что учет проникаемости трансформеров существенно влияет на параметры компрессионных плазменных потоков. В частности, снижается максимальная температура плазмы и степень сжатия в области компрессии. При этом общий характер распределения основных параметров течения в области электродов изменяется незначительно. Кроме того, в расчетах продемонстрировано, что весьма существенную роль играет и «сценарий» разряда, то есть временная последовательность функционирования ступеней ускорителя. В работе отмечается, что модель обладает высокой степенью общности, поскольку в ее рамках удается учесть основные факторы, влияющие на характеристики плазмы в таких сложных плазмодинамических системах, каковыми являются квазистационарные сильноточные плазменные ускорители.

Введение

Развитие работ по использованию компрессионных плазменных потоков (КПП), генерируемых квазистационарными сильноточными плазмодинамическими генераторами, для модификации поверхностей [1-3] поставило задачу описания параметров плазмы в таких ускорителях. С помощью квазистационарных сильноточных плазменных ускорителей (КСПУ) нового поколения [4-6] удается получать КПП уникальных параметров. Ускорительный канал КСПУ типа П-50 образован стержневыми трансформерами (электродами) с изменяющимся уровнем магнитной экранировки, который зависит от соотношения полного разрядного тока в системе и тока, текущего по отдельным стержням. К настоящему времени накоплен весьма значительный экспериментальный материал по исследованию взаимодействия компрессионных плазменных потоков (КПП), генерируемых КСПУ, с твердотельными преградами. Ранее в работах по численному моделированию динамики и структуры плазменных образований, формирующихся в таких условиях, был предложен ряд моделей, позволяющих описывать параметры плазмы таких систем. В [7] была предложена двумерная модель, позволившая описать структуру течения плазмы в КСПУ с проникаемым катодным трансформером, основанная на методе крупных частиц с введением магнитного поля и учетом излучения. В рамках этой модели течение плазмы описывалось системой нестационарных уравнений магнитной радиационной газодинамики в приближении кольцевого ввода [8]. При этом катод рассматривался как профилированная поверхность с концентрическими отверстиями, ширина которых характеризует степень неполноты маг-

нитной экранировки. Внешний электрод (анод) считался непроницаемым для плазмы, то есть предполагалось, что на внешний электрод надет непроницаемый для плазмы диэлектрический экран (см. [5]). В общем же случае для расчетов параметров плазмы необходимо учитывать и условия, реализующиеся на внешнем электроде, когда он является проникаемым. Для этого может служить подход, предлагаемый в данной работе. В расчетную область включена вся разрядная камера второй ступени ускорителя, в том числе пространство, расположенное снаружи анодных стержней. Кроме того, для описания воздействия КПП на преграды в расчетную область вводится и сама преграда, представляющая собой диск цилиндрической формы.

Описание модели

Введем цилиндрическую систему координат, и будем считать, что все величины являются функциями радиуса r , продольной координаты Z и времени t . Температуры и скорости ионов, электронов и атомов считаем одинаковыми:

$$T_i = T_e = T_a = T, \\ w_i = w_e = w_a = w$$

Система нестационарных уравнений магнитной радиационной газодинамики для этого случая имеет следующий вид:

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \text{div}(\rho \bar{w}) = 0 \\ \frac{\partial p v}{\partial t} + \text{div}(\rho v \bar{w}) - \frac{\partial p}{\partial r} + \frac{H}{4\pi} \frac{\partial}{\partial r}(rH) = 0$$

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} + \text{div}(\rho u \bar{w}) + \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{H}{4\pi r} \frac{\partial H}{\partial z} = 0$$

$$\frac{\partial \rho E}{\partial t} + \text{div}((p + \epsilon E) \bar{w} + \bar{S}) +$$

$$\frac{H}{4\pi} \left(\frac{v}{r} \frac{\partial rH}{\partial r} - u \frac{\partial H}{\partial z} \right) - \frac{\lambda}{4\pi} \left[\frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} (rH) \right)^2 + \left(\frac{\partial H}{\partial z} \right)^2 \right] = 0$$

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{\lambda}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rH) \right] - \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial H}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial r} (vH) - \frac{\partial}{\partial z} (uH)$$

$$E = \bar{w}^2 / 2 + \epsilon$$

Здесь ρ — плотность плазмы; p — давление; w — скорость ($u = w_z$, $v = w_r$); ϵ — удельная внутренняя энергия, E — удельная полная энергия, S — поток энергии, обусловленный излучением, $\epsilon = c^2 / 4\pi\sigma_e$, σ_e — проводимость плазмы. Данная система уравнений замыкалась уравнениями состояния

$$\rho = \rho(\epsilon, p), T = T(\epsilon, \rho).$$

В начальный момент времени расчетная область считается заполненной плазмой с плотностью ρ_0 и температурой T_0 , а магнитное поле и скорость плазмы равняются нулю.

Задание граничных условий на левой границе расчетной области при $r < r_a$ осуществлялось в соответствии с приближением кольцевого ввода [8]. При $r > r_a$ величина магнитного поля находилась из условия, что нормальная составляющая плотности тока при $z = 0$ равняется нулю. Граничные условия для магнитного поля на других границах расчетной области ставились следующим образом. Для электродов (снаружи и изнутри) величина магнитного поля определялась из равенства нулю тангенциальной составляющей электрического поля, а на правой границе ставилось условие непрерывности плотности тока. При $r = 0$ полагалось $H = 0$. На профилированной части центрального электрода нормальная составляющая компоненты скорости плазмы приравнивалась нулю, как и на других непроницаемых для плазмы поверхностях. Будем считать, что на вход основной ступени (входом считается интервал границы расчетной области при $z = 0$, радиальная координата которого удовлетворяет условию $r_1 < r < r_2$) подается поток плазмы с плотностью ρ_{in} , температурой T_{in} и скоростью $u_z = u_{in}$ ($v_r = 0$). На правой границе расчетной области при $z = z_{max}$ ставилось условие непрерывности плотности тока (для определения H при $z = z_{max}$) и остальных параметров (ρ , p , u , E).

В модели используются граничные условия для случая введения в расчетную область цилиндрически симметричной преграды, описанные в [9]. В частности, считается, что поверхность преграды непроницаема для плазмы. Кроме того, предполагается, что нормальная составляющая плотности тока на преграду равняется нулю, что соответствует отсутствию тока на преграду из плазмы.

Результаты расчетов

Первые расчеты параметров по предложенной здесь модели выполнялись для водородных КПП при следующих начальных и граничных условиях:

$$T_0 = 0,5 \div 1,5 \text{ эВ}, \rho_0 = 1,18 \cdot 10^{-8} \text{ г/см}^3,$$

$T_{in} = 0,5 \div 1,5 \text{ эВ}, \rho_{in} = 1,18 \cdot 10^{-8} \text{ г/см}^3, u_{in} = 6,5 \cdot 10^6 \text{ см/с}, r_1 = 17 \text{ см}, r_2 = 22 \text{ см}$ (суммарный расход при этом равняется 40 г/с). Внешний радиус камеры ускорителя составлял 50 см. В расчетах использовалась геометрия катода, близкая к приведенной в [5], причем форма катода аппроксимировалась пятью отрезками прямых. Размеры и число концентрических отверстий, через которые плазма попадает внутрь катода, являлись параметрами модели.

«Осциллограмма» тока $I_p(t)$ вычислялась путем линейной интерполяции по узлам для моментов времени 0, 50, 100, 150 мкс, в которых ток составлял соответственно 0, 200, 200, 200 кА. Рассматривались и варианты включения второй ступени ускорителя с задержкой, например, когда ток в указанные моменты времени равняется 0, 0, 200, 200 кА (при этом задержка $\Delta t = 50$ мкс).

На начальном этапе расчетов поток излучения не учитывался, хотя сама процедура его расчетов уже разработана и описана (различные варианты учета излучения для водородных потоков обсуждаются в [9]).

Рассмотрим некоторые результаты предварительных расчетов по модели. Расчеты показали, что проницаемость обоих трансформеров начинает заметно сказываться к моменту, когда поток, поступающий с первой ступени ускорителя, достигает профилированной части канала ускорения. Параметры плазмы внутри катода оказываются меньше тех, что достигались в варианте расчетов с непроницаемым анодным трансформером [4], а внутри заанодного пространства формируется обратное течение. К моменту времени $t = 50$ мкс (вариант расчетов с осциллограммой тока без задержки включения второй ступени) концентрация плазмы во внутрикатоде пространстве достигает 10^{16} см^{-3} , а температура — 3,3 эВ. В области компрессии максимальная концентрация приблизительно такая же, а температура более низкая — менее 3 эВ. В токовом вихре, располагающемся в наиболее узком месте ускорительного канала, ток составляет около 100 кА (при суммарном токе второй ступени 200 кА). Максимальная скорость плазмы непосредственно за срезом центрального электрода ускорителя достигает при этом всего около $4,5 \cdot 10^6 \text{ см/с}$, что приводит к заметному уменьшению параметров плазмы у преграды. Однако на общую картину обтекания преграды это не оказывает существенного влияния.

Проведенные расчеты показали, что при учете проницаемости обоих трансформеров еще более заметной оказывается роль «сценария» разряда, то есть временной последовательности функционирования ступеней ускорителя, в частности, задержки включения основной ступени ускорителя Δt . Так, в варианте расчетов с $\Delta t = 50$ мкс макси-

мальная скорость плазмы за срезом центрального электрода ускорителя достигает в соответствующий момент времени $7 \cdot 10^6$ см/с, а максимальный ток в токовом вихре, располагающемся в наиболее узком месте ускорительного канала, составляет около 140 кА. Таким образом, влияние «сценария» развития разряда оказывается достаточно существенным.

Заключение

Предложена модель, позволяющая описывать параметры и структуру генерируемых КСПУ плазменных образований, формирующихся при воздействии КПП на объекты с цилиндрической симметрией. Эта модель обладает высокой степенью общности, поскольку в ее рамках удается учесть основные факторы, влияющие на характеристики плазмы в такой сложной плазменодинамической системе, каковой является КСПУ, в том числе проницаемость анодного и катодного трансформеров. На основе данной модели были выполнены расчеты течений в КСПУ типа П-50 и получены картины распределения основных параметров плазмы и магнитного поля. Показано, что учет проницаемости обоих трансформеров

существенно влияет на параметры КПП. При дальнейших расчетах необходимо установить степень адекватности описанного подхода путем сравнения параметров, полученных при численном моделировании, с экспериментальными данными.

Список литературы

1. Astashynski V.M., Ananin S.I., Askerko V.V. et al. // Surface and Coatings Technology – 2004. – 180-181 – P.392.
2. Anishchik V.M., Uglov V.V., Astashynski V.V. et al. // Vacuum – 2003. – V.70. – P.269.
3. Astashynski V.M., Ananin S.I., Askerko V.V. et al. // Vacuum – 2005. – V.78. – P.157.
4. Морозов А.И. // Физика плазмы – 1990. Т.16., № 2. – С.131.
5. Волошко А.Ю., Гаркуша И.Е., Казаков О.Е. и др. // Физика плазмы – 1990. Т.16., № 2. – С.158
6. Ананин С.И., Асташинский В.М., Баканович Г.И. и др. // Физика плазмы – 1990. Т.16., № 2. – С.186.
7. Ананин С.И., Асташинский В.М. // Физика плазмы – 1997. Т. 23, № 1. – С.37.
8. Ананин С.И. // Физика плазмы – 1992. Т. 18, № 3. – С.388.
9. Ананин С.И. // Физика плазмы – 1995. Т. 21, № 11. – С.967.

NUMERICAL SIMULATION OF PLASMA PARAMETERS DURING INTERACTION OF PLASMA FLOWS, GENERATED BY QUASISTATIONARY HIGH-CURRENT ACCELERATOR WITH PENETRABLE TRANSFORMERS, WITH SOLID TARGETS

S.I.Ananin, V.M.Astashynski and A.S.Emel'yanenko

Institute of Molecular and Atomic Physics, National Academy of Sciences of Belarus

70 Nezalezhnosti Ave., 220072 Minsk, Belarus

Tel.: +375 17.2841062, Fax: +375 17 2840030

E-mail: ananin@imaph.bas-net.by

The two-dimensional model, which describes dynamics of processes during action on cylindrical solid targets of compression plasma flows (CPF) being formed in quasi-stationary high-current plasma accelerators (QHPA) with penetrable cathode and anode transformers (electrodes), was proposed. The model is based on equations of non-stationary magnetic flow dynamics and modification of large particle method taking into account magnetic field and radiation. The accelerator's cathode is considered as profiled surface with concentric slits, which dimensions characterize the level of penetrability of magnetic shielding. For taking into account of external (anode) transformer penetrability, the space behind anodic bars was included into calculations area. As a result of this approach implementation, a model describing compression plasma flows formation in quasi-stationary high-current accelerators and their action on targets in the most common circumstances was developed. The proposed model was applied for flows simulation in QHPA of P-50 type. The basic plasma parameters and magnetic field distributions in calculated area were received. It was shown that accounting for transformers penetrability influence substantially on plasma flows parameters. In particular, plasma maximum temperature and compression rate in compression region is decreasing. At the same time the general distribution of basic flows parameters changes insignificantly. Also, the calculations show that flows "script", that is the time sequence of accelerator's stages functioning, plays important role. It was underlined in the report that the approach has high rate of commonality because the model makes it possible to account for basic factors which have substantial influence on plasma characteristics in such complicated plasma-dynamic systems as quasi-stationary plasma accelerators.

ПОВЕРХНОСТНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ НА СИСТЕМУ МОЛИБДЕН-СТАЛЬ

В.М. Анищик¹⁾, Н.Н. Черенда¹⁾, Е.К. Стальмошенко¹⁾, Д.В. Дмитриев¹⁾,
В.М. Асташинский²⁾, М. Opielak³⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Ф. Скорины 4, 220080 Минск, Беларусь,
Тел. +375 17 2265834. E-mail: cherenda@bsu.by

²⁾Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси, пр. Ф. Скорины 70, 220072 Минск,
Беларусь, Тел. +375 17 2841065. E-mail: ast@imaph.bas-net.by

³⁾Lublin Technical university, Lublin, Poland

Проведено жидкофазное перемешивание системы молибден-углеродистая сталь в результате воздействия компрессионных плазменных потоков. Обнаружено изменение морфологии поверхности и формирование модифицированного слоя толщиной ~12 мкм, содержащего молибден. Установлено, что изменение структурно-фазового состояния приводит к улучшению механических свойств поверхностных слоев стали, а именно к повышению микротвердости и уменьшению коэффициента трения.

Введение

Приоритетным направлением физики твердого тела является разработка методов модификации металлов и полупроводников. Широко применяемой технологией является ионная имплантация [1], на базе которой развилось такое направление, как ионное перемешивание, позволяющее проводить одновременное многокомпонентное внедрение легирующих атомов из предварительно нанесенных пленок [2]. Воздействие концентрированных потоков энергии, носителями которых выступают ионные и электронные пучки [3], лазерные лучи [4] и плазменные потоки [5], существенно отличается от методов ионной имплантации по механизму происходящих процессов легирования. Во время действия импульса происходит плавление покрытия и материала основы и жидкофазное перемешивание. В результате формируется слой, имеющий все особенности закалки из жидкого состояния.

Эффективным методом легирования является использование компрессионных плазменных потоков (КПП) с длительностью импульса ~100 мкс. Ранее проведенные исследования [6, 7] показали, что обработка систем титан-углеродистая сталь и хром-углеродистая сталь эффективно обеспечивает создание глубоких (~15 мкм) модифицированных и легированных слоев с улучшенными механическими характеристиками. Однако остается открытым вопрос о возможности легирования стали тугоплавкими металлами, температура плавления которых выше температуры плавления материала подложки и близка к температуре кипения железа.

Целью данной работы являлось исследование структурно-фазовых изменений и механических свойств системы молибден-углеродистая сталь подвергнутой воздействию КПП.

Методика эксперимента

Объектом исследования являлись образцы низкоуглеродистой стали 3 (0,2 вес.% C), на которые было нанесено покрытие Mo толщиной ~1 мкм вакуумно-дуговым осаждением. Направленные плотные азотные плазменные потоки были получены с помощью магнитоплазменного компрессора [8] при следующих параметрах: дли-

тельность импульса – ~100 мкс, плотность энергии, поглощаемой поверхностью образца за один импульс, – ~13 Дж/см², количество импульсов обработки (п) – один и пять. Фазовый состав исследовали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) с помощью дифрактометра общего назначения ДРОН-3 с фокусировкой по Брэггу-Брентано в монохроматическом излучении CuK α . Морфологию поверхности и поперечное сечение образцов изучали с помощью растрового электронного микроскопа LEO1455VP с энергодисперсионным рентгеноспектральным микроанализатором Rontec (ЭДРСМА). Измерение микротвердости по Виккерсу проводили на микротвердометре ПМТ-3 в диапазоне нагрузок 0,2-2,0 Н. Фрикционные испытания по методу “палец-плоскость” выполняли на трибометре ТАУ-1М в условиях сухого трения при возвратно-поступательном скольжении закругленного индентора из твердого сплава ВК8 при нагрузке 1 Н.

Результаты и обсуждение

В результате обработки КПП происходит плавление покрытия и части подложки, жидкофазное перемешивание и последующее затвердевание. Поверхность образцов становится более развитой, причем за счет высокой температуры плавления молибдена, близкой к температуре кипения железа, появляются центры вскипания. Наиболее развитую поверхность имеют образцы, обработанные пятью импульсами плазмы, в результате повторного расплавления поверхностного слоя каждым последующим импульсом.

При больших увеличениях выявлено, что поверхность содержит области с ячеистой структурой (рис. 1), формирование которой обусловлено нестабильностью плоского фронта кристаллизации вследствие концентрационного переохлаждения [9, 10]. Средний размер ячеек для выбранного режима обработки составляет ~300 нм.

Установлено, что толщина расплавленного слоя увеличивается с ростом количества импульсов обработки с ~6 до ~12 мкм. Во всех случаях Mo распределен по всей толщине модифицированного слоя (рис. 2), но его концентрация, определенная методом ЭДРСМА, уменьшается с ростом толщины перемешанного слоя и составляет

6 и 3 ат.%, соответственно для двух случаев обработки.



Рис. 1. РЭМ изображение ячеистой структуры, сформированной на поверхности обработанной системы молибден-сталь при $n=5$

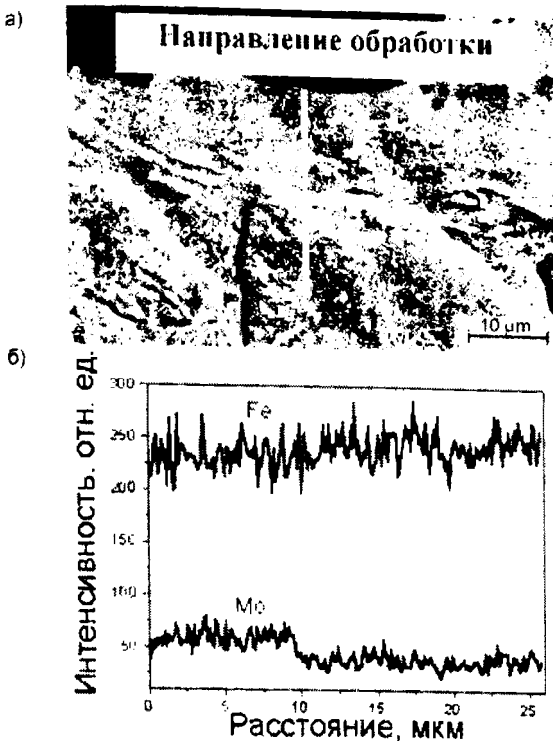


Рис. 2. а) РЭМ изображение поперечного сечения обработанной системы Мо-сталь при $n=5$ и б) распределения характеристических рентгеновских излучений L_{α_1} Mo и K_{α_1} Fe, измеренные вдоль горизонтальной линии по поперечному сечению образца

В исходном состоянии сталь 3 имеет феррито-перлитную структуру. Однако, вследствие высокой дисперсности карбида железа Fe_3C , на рентгенограмме выявляются только дифракционные отражения α -железа (рис. 3, а). На рентгенограмме исходного образца системы молибден-сталь наблюдаются дифракционные линии от покрытия и подложки (рис. 3, б). Процессы, происходящие при обработке компрессионной азотной плазмой (плавление, жидкофазное перемешивание, затвердевание), приводят к значительным изменениям фазового состава поверхности стальных слоев (рис. 3, в, г). В результате обработки одним импульсом азотной плазмы (рис. 3, в) формируется твердый раствор железо-молибден (α -(Fe,Mo)) на основе ОЦК решетки Fe, параметр решетки которого увеличивается

вследствие замещения атомов железа атомами молибдена, имеющими больший атомный радиус. Кроме того, внедренный молибден в процессе закалки из расплава способен проявлять стабилизирующее действие на формирование аустенита. Согласно диаграмме состояний железо-молибден [11] твердому раствору γ -(Fe,Mo) на основе ГЦК решетки Fe отвечает узкий диапазон концентраций Mo, причем максимальная растворимость Mo в γ -Fe составляет 2 ат.% при повышенных температурах. Данные ЭДРСМА показали, что содержание молибдена и железа в анализируемом слое 6 и 94 ат.%, соответственно, концентрация молибдена превышает максимальную растворимость в γ -Fe, поэтому основной фазой является твердый раствор α -(Fe,Mo). После пяти импульсов обработки дифракционные линии, отвечающие аустениту, исчезают (рис. 3, г). Это обусловлено отсутствием больших градиентов температур при последовательном импульсном воздействии, а также дополнительном разогреве мишени, в отличие от одного импульса обработки, где высокая скорость кристаллизации позволяет «зафиксировать» аустенит.

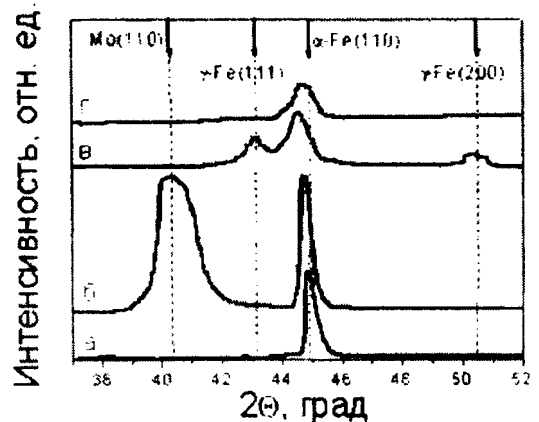


Рис. 3. Участки рентгенограмм исследуемых образцов: а) углеродистая сталь, б) система Мо-сталь, в) обработанная система Мо-сталь при $n=1$, г) обработанная система Мо-сталь при $n=5$

Данные измерений микротвердости образцов показали ее увеличение, по сравнению с исходной сталью. Наблюдается рост микротвердости при увеличении числа импульсов обработки от 2,7 раз до 3,2 раза (рис. 4). Увеличение микротвердости обусловлено, во-первых, твердорастворным упрочнением, и, во-вторых, изменением дефектной структуры, формирующейся в процессе закалки из расплава.

Трибологические испытания обработанных образцов свидетельствуют об уменьшении коэффициента трения по отношению к исходной стали в среднем в 2 и 4 раза, соответственно (рис. 5). Это происходит под влиянием следующих факторов: повышение твердости образца и уменьшение площади соприкосновения индентора с поверхностью за счет ее развитого рельефа, сформированного в результате обработки, что подтверждается исследованием вида треков износа, которые представляют собой последовательность пятен касания между индентором и исследуемым материалом.



Рис. 4. Микротвердость образцов: а) углеродистая сталь, б) система Мо-сталь, в) обработанная система Мо-сталь при $n=1$, г) обработанная система Мо-сталь при $n=5$

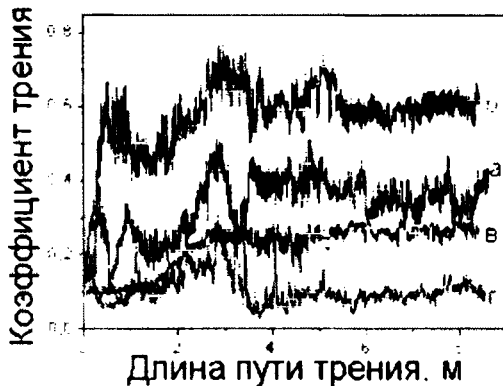


Рис. 5. Коэффициент трения образцов: а) углеродистая сталь, б) система Мо-сталь, в) обработанная система Мо-сталь при $n=1$, г) обработанная система Мо-сталь при $n=5$

Заключение

Проведенные исследования показали, что в результате воздействия компрессионного плазменного потока происходит перемешивание системы молибден-углеродистая сталь, в результате

которого формируется легированный молибденом модифицированный слой толщиной ~ 12 мкм. Установлено, что формирование твердого раствора α -(Fe,Mo) приводит к улучшению механических свойств.

Благодарности

Работа выполнялась в рамках ГПФИ «Плазменная динамика-01».

Список литературы

1. Анищик В.М., Углов В.В. Модификация инструментальных материалов ионными и плазменными пучками. – Мн.: БГУ, 2003. 191с.
2. Руссел Х., Рузе И. Ионная имплантация. – М.: Наука, 1983. 284 с.
3. Бойко В.И., Валяев А.Н., Погребняк А.Д. // УФН. – 1999. – Т. 169, № 11. – С.1243.
4. Григорьянц А.Г. Основы лазерной обработки материалов. – М.: Машиностроение, 1989. 304 с.
5. Tereshin V., Bandura A., Byrka O., Chebotarev V., Garkusha I., Shvets O., Taran V. // Vacuum. – 2004. – V. 73. – P.555.
6. Cherenda N.N., Uglov V.V., Anishchik V.M., Stalmashonak A.K., Astashynski V.M. // Vacuum. – 2005. – V. 78. – P.483.
7. Uglov V.V., Anishchik V.M., Cherenda N.N., Stalmashonak A.K., Astashynski V.M., Kuzmickii A.M., Punko A.V. // Journal of High Temperature Material Processes. – 2004. – V.8, Issue 4. – P.605.
8. Физика и применение плазменных ускорителей / Под ред. А.И.Морозова. Мн., 1974. 400 с.
9. Narayan J. // J. Appl. Phys. – 1981. – V.52(3). – P.1289.
10. Uglov V.V., Cherenda N.N., Stalmashonak A.K., Astashynski V.M., Kuzmickii A.M. // Reviews and Short Notes to Nanomeeting, Minsk, 24-27 May 2005, P.509.
11. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.2 / Под общ. ред Н.П.Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.

IMPROVEMENT OF SURFACE PROPERTIES OF CARBON STEEL BY MODIFICATION AND MO ALLOYING WITH PLASMA FLOWS

V.M. Anishchik¹), N.N. Cherenda¹), A.K. Stalmashonak, D.V. Dmitriev¹),
V.M. Astashynski²), M. Opielak³)

¹)Belarussian State University, pr. F. Scoriny 4, 220080 Minsk, Belarus.

Tel. +375 17 2095512. E-mail: cherenda@bsu.by

Institute of molecular and atomic physics of Belarus NAS, pr. F. Scoriny 70, 220072 Minsk, Belarus.

Tel. +375 17 2841065. E-mail: ast@imaph.bas-net.by

³ Lublin Technical university, Lublin, Poland

Liquid-phase mixing of molybdenum-carbon steel system as a result of the influence of compressive plasma flows was carried out. The change of a surface morphology and formation of the modified layer by thickness ~ 12 microns, containing molybdenum, is revealed. It is established, that change of a structure-phase state results in improvement of mechanical properties of the surface layers of steel, namely to increase of microhardness and to reduction of friction coefficient.

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ КОМПОЗИТНЫХ НИКЕЛЬ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ МИКРОВОЛНОВОГО ПЛАЗМО-УСИЛЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО ВАКУУМНОГО ОСАЖДЕНИЯ

М.В. Асташинская¹⁾, И.Поло²⁾, А.К.Кулешов¹⁾, Т.А.Кузнецова²⁾, С.А.Чижик³⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр-т. Ф. Скорины, 4, 220050 Минск, Беларусь
тел. +375 17 2095512, e-mail: uglov@bsu.by

Национальный центр научных исследований, седекс 9 38042 г. Гренобль, 25 Рю де Марти,
Франция, тел. +33-4-76-88-10-71, e-mail: yves.pauleau@grenoble.cnrs.fr

³⁾Институт тепло- и массообмена, ул. П. Бровки, 15, 220072 Минск, Беларусь,
тел. +375 17 2841060, e-mail: chizhik_sa@tut.by

Исследовано изменение морфологии поверхности в зависимости от содержания углерода гидрогенизированных аморфных никель-углеродных композитных (Ni/a-C:H) пленок, полученных методом микроволнового плазмо-усиленного химического вакуумного осаждения. Установлено, что относительное содержание углерода в пленке монотонно возрастает от 0 до 85 % с увеличением концентрации CH₄ в интервале 0 – 100 % в газовой смеси Ar-CH₄. Согласно данным атомно-силовой микроскопии морфология сформированных композитов изменяется в зависимости от содержания углерода. Совмещение изображений топографии и фазового контраста позволило выявить на поверхности никель-углеродных композитов выступы, соответствующие Ni₃C кристаллитам, глобулярные образования размером 40 нм, а также "каплеобразные" фрагменты, которые на основании данных комбинационного рассеяния относятся к разупорядоченному углероду.

Введение

В настоящее время аморфные металл-углеродные композиционные (Me/a-C:H) материалы представляют несомненный научный интерес, так как многие физические свойства изменяются в широких пределах в зависимости от степени легирования металлом, концентрации водорода, соотношения sp²/sp³ гибридных углеродных связей, уровня остаточных механических напряжений и состояния поверхности. Для изучения тонкопленочных объектов с минимальной шероховатостью наиболее пригоден метод атомно-силовой микроскопии (АСМ). Изображения топографии и фазового контраста, полученные этим методом, несут информацию как о структуре, так и о локальных механических свойствах поверхности [1-3]. Использование полуконтактной моды АСМ позволяет исследовать такие поверхностные свойства как жесткость, вязкоупругость и адгезию [1-4]. В то время как кантилевер и образец находятся в контакте, взаимодействия между ними влияют на изменение резонансной частоты и фазового угла осциллирующего зонда. Изображения, получаемые при различных приложенных силах, могут обеспечить необходимой информацией о локальных изменениях жесткости и адгезии [2-4].

Целью работы являлось изучение морфологии поверхности композиционных никель-углеродных (Ni/a-C:H) тонкопленочных материалов, полученных методом плазмо-усиленного химического вакуумного осаждения с помощью метода атомно-силовой микроскопии в зависимости от содержания углерода в пленках.

Методика эксперимента

Для нанесения композитных Ni/a-C:H пленок на подложки монокристаллического кремния с кристаллографической ориентацией (110) использовался плазменный реактор, основанный на распределенном микроволновом газовом разряде

[5]. Осаждение Ni/a-C:H композитных пленок состоит из комбинации двух микроволновых плазмо-ассистируемых процессов осаждения: плазмо-усиленного химического вакуумного осаждения (PECVD) углерода из аргон-метановой (Ar-CH₄) газовой смеси и одновременном физическом распылении никелевой мишени.

Изображения топографии поверхности и фазового контраста аморфных никель-углеродных гидрогенизированных пленок (Ni/a-C:H) были получены в динамических условиях полуконтактной ("тэплинг") моды на атомно-силовом микроскопе «NanoTester-206» с помощью стандартного кремниевоего кантилевера, радиус кривизны которого составляет 20 нм.

Результаты и обсуждение

Концентрация атомов никеля, углерода, водорода (C/(Ni+C), Ni/(Ni+C) и H/C) в Ni/a-C:H пленках в зависимости от содержания CH₄ в смеси газов была определена с использованием метода POP. Установлено, что относительная концентрация углерода в пленке увеличивается пропорционально от 5 до 85 % с ростом содержания CH₄ в реактивной газовой смеси от 0 до 100 %. Одновременно происходит пропорциональное уменьшение содержания никеля в пленке от 95 до 15 %. Средняя концентрация водорода (H/C) составляет приблизительно 20 – 30 %.

При малых концентрациях в Ni/a-C:H пленках рентгеноструктурный анализ позволил выявить присутствие металлической (Ni) и карбидной (Ni₃C) составляющих [6]. При этом дифракционные пики, соответствующие Ni, проявляются для пленок с концентрацией углерода ниже 8 %. При увеличении содержания углерода в пленках до 19 % на рентгенограммах присутствуют дифракционные пики как фазы Ni, так и Ni₃C. Пленкам с концентрацией углерода 22 – 34 % отвечают дифракционные линии, относящиеся только к Ni₃C фазе. При увеличении концентрации углерода в

плёнке выше 34 % структура композитных плёнок становится рентгеноаморфной [6].

На рис. 1а,б,в представлены изображения фазового контраста поверхности Ni/a-C:H плёнок с различным содержанием углерода, полученные при помощи атомного силового микроскопа. Изображения фазового контраста демонстрирует отличия взаимодействий между острием микрозонда и образцом, которые зависят от локальных физико-механических свойств в исследуемой точке поверхности образца, таких как упругость и вязкоупругость, поверхностная энергия. Изображение фазового контраста (рис. 1а) плёнки с концентрацией углерода 8 % указывает на наличие мелкодисперсных структурных образований, обеспечивающих высокую гладкость плёнки ($R_q \sim 0.5$ нм). При увеличении содержания углерода в Ni/a-C:H плёнках до 26 % происходит изменение состояния поверхности композита, характеризующееся развитой морфологией поверхности (рис. 1б), состоящей из тёмных и светлых фрагментов, средний латеральный размер которых составляет 190 нм.

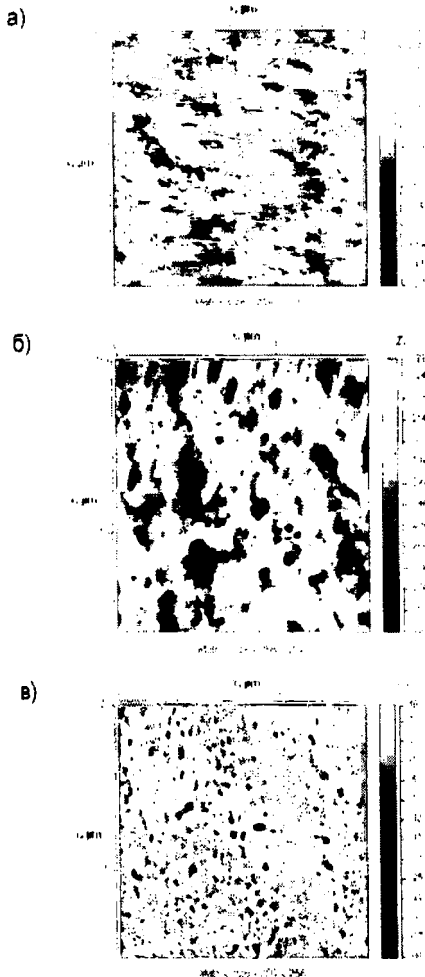


Рис. 1. АСМ изображения фазового контраста Ni/a-C:H композитных плёнок, полученных из газовой смеси с различным содержанием CH_4 (а – 8 % С; б – 26 % С; в – 34 % С). Размер области сканирования 1.5 мкм × 1.5 мкм.

Тёмные пятна характерны для более твёрдой составляющей композитной плёнки, соответствующей Ni_3C фазе. Светлые пятна на фазовом изображении соответствует более мягкой углеродной компоненте композита. Дальнейшее увеличение содержания углерода в плёнках до 34 % (рис. 1в) приводит к образованию глобулярных структурных образований на поверхности, принадлежащих Ni_3C фазе.

В данной работе предложена методика совмещения АСМ изображений топографии и фазового контраста, позволяющая одновременно судить не только о распределении шероховатостей на поверхности количественно, но и соотносить элементы топографии с вязкоупругими свойствами материала. На рис. 2 представлены результаты такого совмещения.

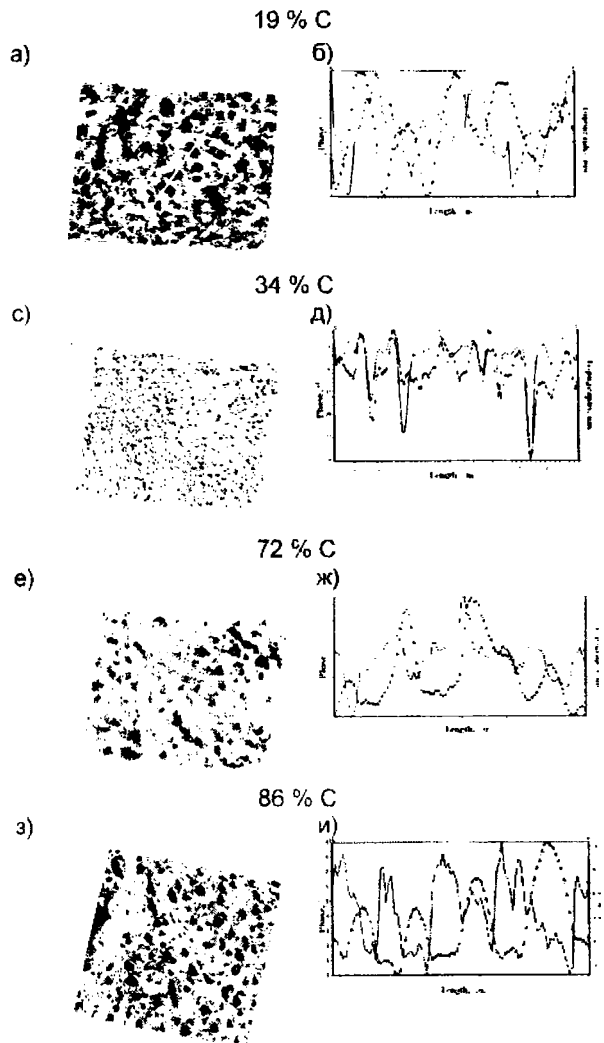


Рис. 2. Совмещение изображения топографии поверхности и фазового контраста (слева), а также распределение высоты (—▲—) и фазового угла (—■—) (справа), полученные в полуконтактной моде на атомно-силовом микроскопе для Ni/a-C:H плёнок с различным содержанием углерода. Размеры области сканирования 2.5 мкм × 2.5 мкм (а,с); 5 мкм × 5 мкм (е, з).

Для области сканирования 1.5 мкм × 1.5 мкм вычислялось среднеквадратическое отклонение

высоты шероховатости поверхности (R_q) и оценивался характерный латеральный размер выступов Ni/a-C:H плёнок. Обнаружено, что с увеличением содержания углерода в плёнках, происходит существенное изменение морфологии поверхности. Плёнка, содержащая 19 % углерода, характеризуется наиболее развитой морфологией поверхности (рис. 2а), состоящей из фрагментов, средний латеральный размер которых составляет около 200 нм и $R_q \sim 2,5$ нм. На поверхности композита (рис. 2б) присутствуют выступы, соответствующие Ni_3C фазе, часть из которых покрыты углеродом.

При увеличении концентрации углерода в плёнках до 34 % (рис. 2б) происходит формирование субструктурных образований, латеральный размер которых уменьшается до 40 нм, шероховатость поверхности также снижается до значения $R_q \sim 1,5$ нм. Исходя из распределения высот и фазового угла, на вершинах выступов присутствуют углубления и впадины, в которых образуются более жёсткие глобулы, соответствующие фазе Ni_3C . Дальнейшее увеличение концентрации углерода до 72 % приводит к резкому увеличению латерального размера выступов до 340 нм и R_q до 4.3 нм (рис. 3.6в). В плёнке, содержащей 86 % углерода, ($R_q \sim 2,9$ нм) происходит образование крупных "каплеобразных" фрагментов размером около 350 нм хаотично расположенных на поверхности аморфной никель-углеродной матрицы (рис. 3.6г). Совмещение АСМ изображений свидетельствуют о том, что данные "каплеобразные" фрагменты соответствуют более мягким углеродным образованиям. На основании данных комбинационного рассеяния, представленных в работе [6] можно утверждать, что на поверхности композитов с концентрацией углерода 72 и 86 % формируются "каплеобразные" фрагменты, представляющие собой разупорядоченный углерод.

Заключение

Метод атомно-силовой микроскопии позволил выявить морфологию поверхности аморфных ни-

кель-углеродных гидрогенизированных (Ni/a-C:H) композитных плёнок с различным содержанием углерода. Предложенная методика совмещения фазового контраста и топографии, полученная АСМ, позволила выявить структурные образования, соответствующие Ni_3C кристаллитам, формирующие выступы, частично покрытые углеродным слоем на поверхности плёнки с содержанием углерода 19 %. Увеличение содержания углерода до 34 % приводит к формированию более мелких субструктурных образований на поверхности размером 40 нм. Морфология поверхности для плёнок с высоким содержанием углерода 72 и 86 % характеризуется формированием "каплеобразных" фрагментов разупорядоченного углерода, что подтверждается данными комбинационного рассеяния.

Благодарности

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований в рамках проекта на тему "Синтез нанокompозитных металл-углеродных пленок методом микроволнового плазмо-усиленного осаждения" № Ф04МС-037.

Список литературы

1. Hansma P.K., Cleveland J.P., Radmacher M., Walters D.A., Hillner P. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – vol. 64. – P.1738.
2. Magonov S.N., Elings V., Whangbo M.-H. // *Surf. Sci. Lett.* – 1977. – vol. 375. – P.L385.
3. Whangbo M.-H., Magonov S.N., Bengel H. // *Probe Microsc.* – 1997. – vol. 1. – P.23.
4. Magonov S.N., Cleveland J., Elings V., Denley D., Whangbo M.-H. // *Surf. Sci.* – 1997. – vol. 389. – P.201.
5. Pauleau Y., Thiery F., Uglov V.V., Kuleshov A.K., Dub S.N., Samtsov M.P. // *Adv. Mater. Sci.* – 2003. – N 4. – P.1.
6. Pauleau Y., Anishchik V.M., Kuleshov A.K., Astashynskaya M.V., Samtsov M.P. // *Chemistry, and Application of Nanostructures, Reviews and Short Notes to Nanomeeting*, 24-27 May 2005, Minsk – P.512.

SURFACE MORPHOLOGY OF COMPOSITE NICKEL-CARBON FILMS FORMED BY METHOD OF MICROWAVE PLASMA-ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

M.V.Astashynskaya¹), Y.Pauleau²), A.K.Kuleshov¹), T.A.Kuznetsova²), A.S.Chizhik³)

¹Belarusian State University, 4 F. Scoriny Pr., 220050 Minsk, Belarus,
tel. +375 17.2095512, e-mail: uglov@bsu.by

²CNRS-LEMD, 25 Rue des Martyrs, 38042 Grenoble cedex 9, France
tel: +33-4-76-88-10-71, e-mail: yves.pauleau@grenoble.cnrs.fr

³Institute of Heat and Mass Transfer, 15 P. Brovki, 220072 Minsk, Belarus,
tel. +375 17.2841060, e-mail: chizhik_sa@tut.by

The modification of surface morphology depending on carbon content of hydrogenated amorphous nickel-carbon composite (Ni/a-C:H) films formed by method of microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition. The relative carbon content in films is found to be monotonically increasing from 0 to 85 % with increasing CH_4 concentration in the range of 0-100 % in the gas mixture Ar- CH_4 . According to atomic-force microscopy data the morphology of the composites formed changes depending on the carbon content. Combining topography and phase contrast images enables to reveal the asperities corresponding to Ni_3C crystallites; globular formations 40 nm in size; and also "drop-shaped" fragments which on the basis of Raman scattering data belong to disordered carbon.

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСА КОМПРЕССИОННОЙ ПЛАЗМЫ

В. В. Асташинский

Белорусский Государственный университет,
220080, Минск, пр. Ф. Скорины, 4, тел. (017) 209-55-12, e-mail: vincuk@mail.by

В результате обработки компрессионными плазменными потоками образцов из технического чистого железа на их поверхности формируется полигональная ячеистая структура со средним размером ячейки ~ 400 нм. При критическом значении концентрации примеси (азота), внедряемой во время обработки, наблюдается дендритное расщепление ячеек. Образование такой структуры происходит в процессе кристаллизации из концентрационно-переохлажденного расплава. Рассчитанные значения скорости движения фронта кристаллизации составляют 2-5 м/с.

Введение

В последнее время широкое распространение получили различные методы модификации материалов, связанные с использованием концентрированных потоков энергии [1-3]. Возникающие в результате воздействия поля ударной волны и термоупругие напряжения приводят к модификации целого ряда свойств поверхностного слоя, а также к существенному изменению морфологии обработанной поверхности.

Проведенные ранее исследования [4] показали возможность использования компрессионных плазменных потоков для формирования субмикронных цилиндрических структур на поверхности полупроводниковых материалов. Были предложены модели [5], с помощью которых получены характерные временные и пространственные параметры рассматриваемых процессов, в том числе глубины оплавления и градиенты температуры.

Представленные в настоящей работе данные позволяют оценить, выполняются ли условия реализации различных механизмов формирования рельефа поверхности в процессе кристаллизации на поверхности технического чистого железа (армко-железа), обработанного плазменным потоком, полученным в квазистационарном плазменном ускорителе — магнитоплазменном компрессоре (МПК).

Основная часть

Обработку образцов из армко-железа компрессионными плазменными потоками различной мощности проводили в Институте молекулярной и атомной физики НАН Беларуси с помощью газоразрядного МПК компактной геометрии. На выходе ускорителя формируется компрессионный плазменный поток диаметром 1 см и длиной 10 см, который затем расходится с углом полураскрытия струи $10-15^\circ$. Скорость плазменных образований компрессионного потока составляет 6×10^6 см/с, концентрация электронов плазмы — 3×10^{17} см $^{-3}$, а ее температура — 3 эВ [4, 5]. Изображения обработанной поверхности были получены с помощью растровой электронной микроскопии на РЭМ S-806 фирмы «Hitachi».

Во время воздействия потока на образец (~ 100 мкс) происходит абляция и плавление поверхностного слоя. Одновременно с этим имеет место внедрение примеси (азота) в жидкую фазу.

Морфология поверхности раздела расплав-кристалл определяется условием минимума свободной энергии соприкасающихся фаз, которая в свою очередь зависит от распределения температур, а также наличия примесей, кривизны поверхности и т.д. Для описания конечного вида сформированной в процессе кристаллизации поверхности необходимо найти ее вид (зависящий от времени), соответствующий максимальной скорости превращения и который удовлетворял бы граничным условиям рассматриваемой системы.

Скорость движения фронта кристаллизации V_S связана с отклонением от равновесной температуры затвердевания расплава кинетическим соотношением [6]:

$$V_S = \mu \cdot \Delta T = \mu(T_m - m_0 C_1 - T_1), \quad (1)$$

где μ — кинетический коэффициент, T_m — температура плавления чистого вещества, C_1 и T_1 — концентрация и температура примеси на фронте кристаллизации, m_0 — наклон линии ликвидуса на равновесной диаграмме фазового состояния бинарного сплава. При учете эффекта релаксации диффузионного потока концентрация примеси в расплаве C определяется уравнением массопереноса:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v_D \frac{\partial C}{\partial x} = D \nabla^2 C, \quad (2)$$

где v_D — время диффузионной релаксации, D — коэффициент диффузии примеси.

Знак V_S определяет направление фазового перехода. При отрицательном значении скорости происходит процесс плавления, а при положительном — кристаллизации.

В случае, когда рассматриваемая система характеризуется наличием концентрационно-переохлажденного расплава, поверхность раздела, имеющая ячеистую структуру, становится более устойчивой по сравнению с макроскопически плоской. Как следствие, случайно возникающие изменения формы поверхности раздела не исчезают, а развиваются. Таким образом, превращение гладкой поверхности в ячеистую будет происходить, если значение V_S , соответствующее выступающим частям ячеек (выступам) будет больше, чем в случае гладкой поверхности раздела. Тогда поверхностные неоднородности расплава вызовут боковую диффузию примесей,

вследствие чего их концентрация вблизи выступа уменьшается, а равновесная температура плавления соответственно возрастает. При определенной степени концентрационного переохлаждения образовавшаяся ячеистая структура станет устойчивой. Пример подобной структуры, реализуемой на поверхности армо-железа после воздействия компрессионным потоком, представлен на рис. 1. Средний размер ячейки составляет ~ 400 нм.



Рис. 1. Ячеистая структура на поверхности железа.

В уравнении (2) учтена скорость диффузии $V_D = \sqrt{D/\tau_D}$, которая является максимальной скоростью распространения концентрационных возмущений. Если скорость движения фронта кристаллизации превышает скорость диффузии, образование концентрационно-переохлажденного расплава перед фронтом кристаллизации происходить не будет и, следовательно, не будет сил, вызывающих морфологическую неустойчивость плоской поверхности раздела фаз. Таким образом, для образования поверхностной неоднородности на значение V_S накладывается дополнительное условие

$$V_S < V_D. \quad (3)$$

Если, в соответствии с (3), концентрация примеси на фронте кристаллизации C_1 будет увеличиваться, то при некотором критическом значении, ячеистая форма выступа станет неустойчивой и начнется боковое ветвление ячеек, т.е. наступит дендритное расщепление (Рис. 2).

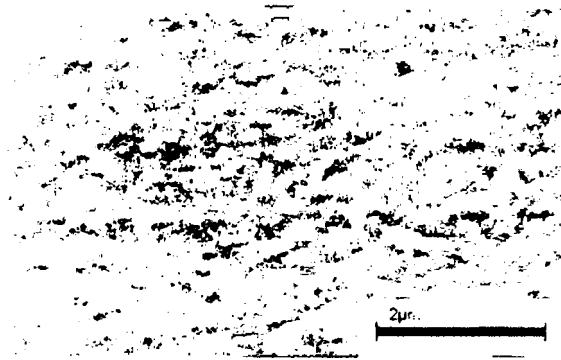


Рис. 2. Дендритное расщепление ячеистой структуры.

Распределение температурного поля в образце $T(x, y, z, t)$ определяется уравнением

$$c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T + \Delta H \frac{\partial g}{\partial t}, \quad (4)$$

где c_p — удельная изобарная теплоемкость, λ — теплопроводность, ΔH — скрытая теплота фазового перехода, g — доля твердой фазы.

Результаты оценки скорости фронта кристаллизации, полученные согласно выражению (1), представлены в таблице. В качестве значения C_1 была принята концентрация азота в поверхностных слоях (C_0), полученная методом Оже-электронной спектроскопии, которая считалась однородной и равной 5 ат. % [7]. Значения температурных полей для случая воздействия на железо компрессионными плазменными потоками, генерируемыми МПК, взяты из [8]. В указанной работе температурное поле рассчитывали в предположении, что температура в некоторой точке образца в момент времени t зависит лишь от расстояния x между этой точкой и поверхностью образца, без учета градиентов концентрации примеси на фронте кристаллизации. Такой упрощенный подход приводит к завышению значений скорости плавления, приведенных в таблице, но не существенен для расчета скорости движения фронта кристаллизации.

Таблица
Скорость движения фронта фазового перехода

t , мкс	T_1 , 10^3 K [8]	V_S , м/с
33	2,15	-40
100	3,5	-175
133	2,0	-25
200	1,7	5

Также при расчетах были использованы следующие физические параметры системы железо-азот: $m_e = -50$ К/вес. % [9], $T_m = 1811$ K [10], $\Delta H = 1,93 \times 10^9$ Дж/м³ [10], $\mu = 0,1$ м/с × K [6], $G' = 10^7$ К/м [8].

Как видно из таблицы, примерно через 50 мкс после окончания воздействия ($t > 133$ мкс), когда V_S меняет знак, начинается процесс кристаллизации с достаточно высокой скоростью, определяемой большим значением температурного градиента.

Приблизительный расчет диаметра ячеек в неподвижном расплаве проводился с использованием уравнение [11]

$$a = \frac{D}{2\pi V_S} \left\{ 1 + \left[1 + \frac{16\pi^2 V_S}{D} \sqrt{\frac{0,6\gamma}{\Delta S G}} \right]^2 \right\}. \quad (5)$$

где, G' — эффективный температурный градиент на вершине ячейки, $\Delta S = \Delta H/T_1$ — изменение энтропии при фазовом переходе, γ — энергия поверхности раздела кристалл-расплав.

Поскольку с увеличением концентрации азота поверхностная энергия системы Fe-N уменьшается [12], то, для того, чтобы ячеистая структура оставалась устойчивой, нижняя граница содержания примеси должна соответствовать условию (3), а верхняя — определяться значением γ .

Из рис. 3 видно, что рассчитанные при $V_S \sim 2$ м/с значения диаметра ячеек совпадают с наблюдаемыми в эксперименте (рис. 1). Отклонение от истинного значения может быть вызвано содержанием в железе до 0,025 вес.% углерода, который не учитывался при расчетах. Кроме того, на морфологию поверхности оказывают влияние и другие факторы, такие как механическое равновесие границ, атомная кинетика процессов кристаллизации и ее анизотропия и др.

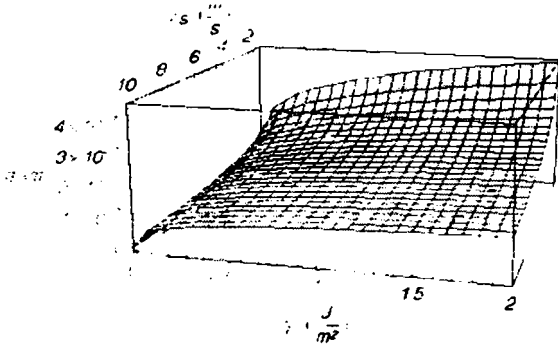


Рис. 3. Диаметр ячейки при различных энергиях поверхности раздела и скоростях движения фронта кристаллизации.

Заключение

Проведенные исследования показали, что стадия кристаллизации расплава, образовавшегося на поверхности образцов армко-железа в результате обработки компрессионными плазменными потоками, генерируемыми МПК, начинается через 50 мкс после окончания воздействия. Определена скорость движения фронта кристаллизации, которая составляет 2-5 м/с.

Формирование ячеек происходит в процессе кристаллизации из концентрационно-переохлажденного расплава, поскольку данная поверхность раздела в этом случае является более устойчивой по сравнению с макроскопически плоской.

Экспериментально наблюдаемое дендритное расщепление ячеек при критическом значении концентрации примеси подтверждает адекват-

ность подхода к описанию процессов формирования рельефа поверхности.

Рассчитанные диаметры ячеистой структуры находятся в разумном соответствии с наблюдаемыми в эксперименте.

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории физики плазменных ускорителей Института молекулярной и атомной физики НАН Беларуси за обработку образцов компрессионными плазменными потоками.

Список литературы

1. Rocha A.daS., Strohaecker T., Hirsch T. // Surf. Coat. Technol. — 2003. — Vol.165. — P.176.
2. Ivanov Yu., Matz W., Rotshtein V., Gunzel R., Shevchenko N. // Surf. Coat. Technol. — 2002. — Vol.150. — 188-198.
3. Hiroshi Akamatsu, Tsutomu Ikeda, Kingo Azuma, Etuso Fujiwara, Mitsuyasu Yatsuzuka // Surf. Coat. Technol. — 2001. — Vol.136. — P.269.
4. Uglov V.V., Anishchik V.M., Astashynski V.V., Astashynski V.M., Ananin S.I., Askerko V.V., Kostyukovich E.A., Kuz'mitski A.M., Kvasov N.T., Danilyuk A.L. // Surf. Coat. Technol. — 2002. — Vol.158. — P.273.
5. Анищик В.М., Углов В.В., Пунько А.В., Асташинский В.В., Квасов Н.Т., Данилюк А.Л., Асташинский В.М., Ананин С.И., Аскерко В.В., Костюкович Е.А., Кузьмицкий А.М. // Перспективные материалы. — 2003. — №5. — С.5.
6. Галенко П.К., Харанжевский Е.В., Данилов Д.А. // Журнал технической физики. — 2002. — Т.72, вып.5. — С.48.
7. Anishchik V.M., Astashynski V.V., Uglov V.V., Fedotova J.A., Stanek J., Kuzmitski A.M. // Vacuum. — 2005. — Vol. 78, iss. 2-4. — P. 589.
8. Черенда Н.Н., Углов В.В., Асташинский В.М., Пунько А.В., Торват Г., Штрицкер Б. // Вакуумная техника и технология. — 2005. — Т.15, №1. — С.29.
9. Paranipe V.G., Cohen M., Bever M.B., Floe C.F. // Journ. Metals. — 1950. — 188, №2. — P.261.
10. Kurz W., Fisher D.J. Fundamentals of Solidification. 3rd ed. Aedermannsdorf: Trans Tech Publication, 1992. 305 p.
11. Bolling G.F., Tiller W.A. // J. Appl. Phys. — 1960. — Vol. 31. — P.2040.
12. Kingery D., Norton F.H. // Journ. Inst. Metals. — 1956. — Vol. 84, №8. — P.726.

SURFACE MORPHOLOGY OF IRON UNDER THE INFLUENCE OF COMPRESSION PLASMA IMPULSE

V.V.Astashynski

Belarusian State University, F.Skaryna Ave., 4, Minsk, 220080

ph. (+375-17) 209-55-12, e-mail: vincuk@mail.by

Polygonal cellular structure with the typical cell size of about 400 nm appears on the surface of iron samples as a result of processing by compression plasma flows. Dendritic fission of cells is observed at the critical value of concentration of nitrogen impurity incorporated during the treatment. The formation of such structure takes place in the process of crystallization from undercooled because of concentrated melt. The calculated values of the rate of movement of solid-melt interface are 2-5 m/s.

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРИДНЫХ СИСТЕМ Ti-Zr-N, СФОРМИРОВАННЫХ ПРИ СОВМЕЩЕНИИ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ РАЗЛИЧНОЙ ПЛОТНОСТИ

С.В.Злоцкий¹⁾, В.В.Чаевский²⁾

¹⁾Белгосуниверситет, 220050, г. Минск, пр. Независимости, 4
Тел. (017) 209-55-12, факс (017) 226-55-52, e-mail: uglov@bsu.by

²⁾Белорусский государственный технологический университет, 220050, г. Минск,
ул. Свердлова, 13а Тел. (017) 227-10-91, e-mail: uglov@bsu.by

Покрyтия Ti-Zr-N, сформированные методом КИБ при совмещении плазменных потоков титана и циркония различной плотности, представляют собой твердые растворы $Ti_xZr_{1-x}N$ ($0.30 < x < 0.38$) с ГЦК структурой типа NaCl и различным соотношением металлических компонентов (x). Установлены основные закономерности влияния плотности плазменных потоков титана и циркония на микроструктуру, элементный и фазовый состав, а так же механические свойства сформированных покрытий. Полученные тройные покрытия $Ti_{0.72}Zr_{0.28}N$ показали значительное (в 8 раз) увеличение износостойкости твердосплавных резов.

Введение

Решение остающихся до сих пор проблем, связанных с применением двойных нитридных систем, такими как низкая красностойкость, повышенная хрупкость и др., привели к изучению и впоследствии к широкому распространению в промышленности тройных нитридных систем, особенно на основе TiN: Ti-Al-N [1], Ti-Cr-N [2], Ti-V-N [3], Ti-Zr-N, Ti-Nb-N [4] и др. Многокомпонентные покрытия показывают повышенные физико – механические свойства из-за варьирования свойств отдельных составляющих компонентов [1]. Тройным нитридным покрытиям Ti-Zr-N также отвечают повышенные физико- механические свойства: высокая твердость [5], износостойкость [6], термическая стабильность и др. Дальнейшее улучшение физико-механических свойств и практическое применение многокомпонентных нитридных систем требует поиск оптимальных режимов нанесения для получения покрытий с повышенными эксплуатационными характеристиками.

В настоящей работе представлены результаты синтеза тройной нитридной системы Ti-Zr-N методом конденсации из плазменной фазы в условиях ионной бомбардировки на твердосплавный инструмент Т15К6, что вызывает значительный интерес из-за их широкого использования его для полустойковой обработки деталей из углеродистых и легированных сталей [7].

Методика эксперимента

Покрyтия Ti-Zr-N синтезировались методом конденсации из плазменной фазы в вакууме с ионной бомбардировкой поверхностей образцов (КИБ) при совмещении плазменных потоков титана и циркония различной плотности в остаточной атмосфере азота [8]. Перед осаждением поверхность подложек обрабатывалась ионами титана в течение одной минуты при отрицательном потенциале подложки - 1 кВ, токе горения дуги титанового катода 100 А и давлении в камере 10^{-3} Па. Многокомпонентные покрытия Ti-Zr-N формировали при изменении токов горения дуги титанового и циркониевого катодов (от 80 до 120 А), постоянном давлении газа азота в вакуумной камере 10^{-1} Па и опорном напряжении -120 В.

Элементный состав сформированных покрытий определялся методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на растровом электронном микроскопе LEO 1455 VP. Микроструктура изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S806 методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Фазовый состав и текстура исследовались при помощи дифрактометра ДРОН 3.0 с использованием медного излучения. Механические испытания проводились на микротвердомере ПМТ-3 путем вдавливания алмазной пирамидки методом Викерса. Сопоставление данных по микротвердости проводилось для глубины индентирования 1.5 мкм. Исследования на износостойкость проводились в производственных условиях при обработке деталей из Ст34.

Результаты и обсуждение

Особенностью метода КИБ является образование интенсивных высокоионизированных потоков низкотемпературной плазмы. В процессе осаждения поверхность растущего покрытия подвергается интенсивной бомбардировке ионами испаряемого вещества, в результате чего происходит частичное его распыление, а также повышение температуры в зоне формирования покрытия, что приводит к активации химических реакций между конденсатами и компонентами реакционной газовой смеси, увеличение числа центров зародышеобразования [9]. Данные процессы приводят к формированию сплошных плотных покрытий с дисперсной структурой (рис. 1.а). Особенностью сформированных систем Ti-Zr-N является столбчатая структура зерен. Столбцы расположены плотно, без видимых пор перпендикулярно к поверхности подложки. Это связано с особенностями отбора в процессе роста. Преимущество в развитии имеют те зерна, скорость роста которых наибольшая, т.е. совпадающая с направлением потока плазмы. Средний поперечный размер столбчатых зерен при плотностях плазменных потоков ($I_{Ti}=I_{Zr}=80$ А) составляет ~ 60 нм (рис.1.б). Такое значение размера кристаллитов обусловлено воздействием двух плазменных потоков. Использование же одного плазменного потока титана приводит к формированию покры-

тия TiN с поперечным размером столбчатых зерен 30 нм [10].

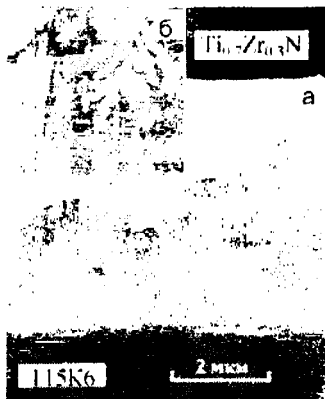


Рис.1. Изображения скола покрытия $Ti_{0.7}Zr_{0.3}N$ при различных увеличениях: а) $\times 15000$, б) $\times 70000$.

Получено, что толщина сформированных покрытий составляет около 6 мкм ($I_{Ti}=I_{Zr}=80$ А). Увеличение плотности плазменных потоков ($I_{Ti}=I_{Zr}=120$ А) приводит к росту толщины покрытия до 7.5 мкм. РЭМ исследования микроструктуры покрытий Ti-Zr-N, сформированных при различных соотношениях токов горения дуг катодов, показали, что рост суммарной плотности плазменного потока титана и циркония ($I_{Ti}+I_{Zr}$) приводит к увеличению поперечного сечения столбчатых зерен от 60 до 100 нм. Увеличение суммарной плотности плазменного потока, а следовательно, и температуры на поверхности покрытия, способствует протеканию релаксационных процессов, связанных с отжигом дефектов, рекристаллизацией и частичным снижением напряжений, которые обуславливают увеличение поперечного сечения столбчатых зерен.

Содержание металлических компонент в сформированных системах исследовалось методом РСМА. Установлено, что наблюдается прямая зависимость относительного содержания элементов (C_{Ti}/C_{Zr}) в покрытии от соотношения плазменных потоков титана и циркония. Вариация токов горения дуг Ti и Zr катодов от 80 до 120 А изменяет содержание титана в покрытии от 60 до 76 ат.%. Концентрация азота во всех случаях составляла ~ 50 ат.%.

На рис. 2 представлены штрих-диаграммы покрытий Ti-Zr-N, полученных при различных плотностях суммарного плазменного потока. Дифракционные максимумы находятся между соответствующими линиями стехиометрических нитридов TiN и ZrN, причем положение этих пиков зависит от изменения токов горения дуг. Последнее свидетельствует об образовании твердых растворов $Ti_xZr_{1-x}N$ (0.60 < x < 0.76) с ГЦК структурой типа NaCl и различным соотношением (x) металлических компонент [11].

Особенностью сформированных покрытий является их ориентированность (рис.2). Наиболее интенсивным является дифракционный максимум (Ti,Zr)N (111), что свидетельствует о росте зерен с {111} преимущественной ориентацией. Это со-

гласуется с данными РЭМ – исследований о формировании столбчатых зерен (рис.1).

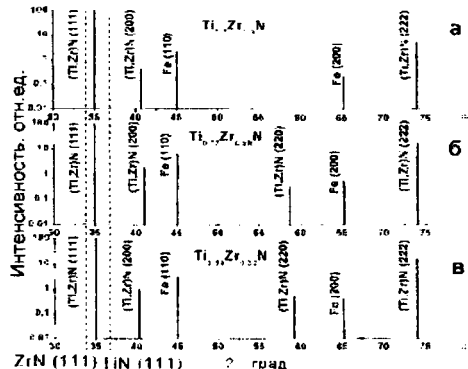


Рис.2. Рентгенограммы покрытий $Ti_xZr_{1-x}N$, сформированных при разных плотностях потоков: а) $I_{Ti}=I_{Zr}=80$ А, б) $I_{Ti}=I_{Zr}=100$ А, в) $I_{Ti}=I_{Zr}=120$ А.

Регулирование плотности плазменных потоков титана и циркония позволяет модифицировать структуру и состав тройных систем Ti-Zr-N, что приводит к изменению механических свойств покрытий [11].

Зависимость микротвердости покрытий Ti-Zr-N от содержания титана представлена на рис.3. Твердым растворам $Ti_xZr_{1-x}N$ (0.60 < x < 0.76) отвечает повышенная твердость по сравнению с мононитридами TiN и ZrN, полученными при тех же условиях. Увеличение твердости обусловлено механизмом твердорастворного упрочнения благодаря образованию энергетических барьеров, возникающих при деформации решетки, и препятствующих свободному движению дислокаций [12]. Максимум твердости покрытия $Ti_xZr_{1-x}N$ (26 ГПа) наблюдается для x = 0.66, что близко к значению, полученному в работе [12]. Такое поведение микротвердости связано со многими факторами: изменением электронной структуры, элементного состава и микроструктуры покрытий, уровнем внутренних напряжений.

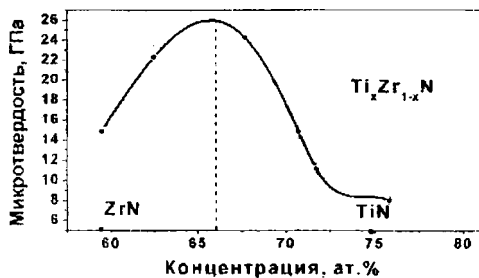


Рис.3. Зависимость микротвердости покрытия $Ti_xZr_{1-x}N$ от содержания титана Ti (x).

Испытания износостойкости образцов проводились на токарном станке 16A20 с ЧПУ при обработке деталей из углеродистой стали Ст3 (0,03%С) в среде СОЖ. В результате испытаний было установлено повышение срока эксплуатации (износостойкости) твердосплавных резцов Т15К6 с нанесенными нитридными покрытиями

ZrN в 2.5 раза, TiN в 7.5 раза в сравнении с резаками без покрытий. В случае тройных нитридных систем Ti-Zr-N износостойкость дополнительно повысилась еще на 15-20 %.

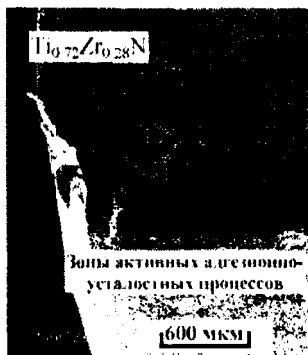


Рис.4. Микроструктура режущей кромки твердосплавного резака T15K6 с покрытием $Ti_{0.72}Zr_{0.28}N$ после производственных испытаний.

Для исследования механизма износа при резании твердосплавным инструментом были проведены фрактографические исследования режущей кромки образцов после производственных испытаний. На рис. 4 наблюдается формирование зон разрушения, выкрашивания и перегрева режущей кромки, что приводит к быстрому ухудшению ее эксплуатационных характеристик. Нанесение покрытия на режущий инструмент позволяет замедлить процессы микросварок и наростобразования, характерные при контакте двух металлических деталей. Тем не менее, громадная локальная нагрузка, прикладываемая к режущей зоне, приводит к износу покрытия вырыванием частей покрытия в зоне контакта (рис.4).

В процессе производственных испытаний контактирующая пара резец - обрабатываемый материал находилась в вибрирующем контакте с малой амплитудой колебаний из-за несоосности и отклонения геометрических размеров обрабатываемых деталей, в результате чего определяющим видом износа являлся износ вырыванием [9], в сравнении с остальными видами износа: абразивным, адгезионным, эрозийным и химическим.

Заключение

Методом вакуумно-дугового осаждения при совмещении плазменных потоков Ti и Zr различ-

ной плотности (от 80 до 120 А) в атмосфере азота сформированы тройные покрытия Ti-Zr-N. Полученные покрытия представляют собой твердый раствор $Ti_xZr_{1-x}N$ ($0.60 < x < 0.76$) со структурой типа NaCl и преимущественной ориентацией (111). Зерна $(Ti,Zr)N$ являются столбчатыми со средним размером 60-80 нм при малых плотностях плазменного потока. Установлено, что тройные покрытия $Ti_xZr_{1-x}N$ обладают повышенной твердостью (26 ГПа при $x = 0.66$) и высокой износостойкостью (повышение эксплуатационных характеристик в 8 раз для $x = 0.72$).

Авторы выражают благодарность коллективу работников ЗАО «Амкадор-Уникаб» под руководством начальника цеха Чаевского С.В. за предоставленный твердосплавный инструмент и проведение производственных испытаний.

Список литературы

1. Liu Z.-I., Shum P.W., Shen Y.G. // Thin Solid Films. – 2000. – V. 468. – P.161.
2. Teplin C.W., Dabney M., Perkins C.L., Gedvilas L.M., To B., Prilla P.A., Keyes P.M., Perkins J.D., Ginley D.S., Lin Yuping, Lu Yiwei // Applied Surface Coating. – 2004. – V. 223. – P.253
3. Golzschuh H. // Thin Solid Films. – 2004. – V. 469-470. – P.92.
4. Grimberg I., Zhitomirsky V.N., Boxman R.L., Goldsmith S., Weiss B.Z. // Surface and Coating Technology. – 1998. – V. 108-109. – P.154.
5. Болтушкин В.И., Гольцев В.П., Гольцев М.В., Чаевский В.В. // Весті Академії Наук Беларусі. – 1979. - №3. С.103.
6. Boxman R.L., Zhitomirsky V.N., Grimberg I., Rapoport L., Goldsmith S., Weiss B.Z. // Surface and Coating Technology. – 2000. – V. 125. – P.257.
7. Анищик В.М., Углов В.В. Модификация инструментальных материалов ионными и плазменными пучками. – Мн.: БГУ, 2003. 191 с.
8. Anischik V.M., Uglov V.V., Zlotski S.V., Konarski P., Cwii M., Ukhov V.A. // Vacuum. – 2005. – V. 78. – P.545.
9. Верещака А.С., Третьяков И.П. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. -М.: Машиностроение, 1986. 192 с.
10. Zhitomirsky V.N., Grimberg I., Rapoport L., Boxman R.L., Travitzky N.A., Goldsmith S., Weiss B.Z. // Surface and Coating Technology. – 2000. – V. 133-134. – P.114.
11. Uglov V.V., Anischik V.M., Khodasevich V.V., Prikhodko Zh.L., Zlotski S.V., Abadias G., Dub S.N. // Surface and Coating Technology. – 2004. – V. 180-181. – P.519.
12. Donohue L.A., Cawley J., Brooks J.S. // Surface and Coatings Technology. – 1995. – V. 72. – P.128.

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF TI-ZR-N NITRIDE SYSTEMS, FORMED WITH COMBINING BY OF PLASMA FLOWS OF DIFFERENT DENSITY

S.V.Zlotski¹, V.V.Chaevski²

¹Belarusian State University, 220050, Minsk, Independence av.4
Tel. (017) 209-55-12, fax (017) 226-55-52, e-mail: uglov@bsu.by

²Belarusian State Technological University, 220050, Minsk, 13-A Sverdlov St.
Tel. (017) 227-10-91, e-mail: uglov@bsu.by

Ternary Ti-Zr-N coatings were synthesized by the method of cathodic arc vapour deposition with combining Ti and Zr plasma flows. The as-grown coatings exhibit a complete solid solubility, with the formation of $Ti_xZr_{1-x}N$ ($0.60 < x < 0.76$) solid solutions with NaCl-type fcc structure and a (111) preferred orientation. The basic mechanism of influence of the density of the plasma flows of titanium and zirconium on the microstructure, the element and phase composition, and so the mechanical properties of the formed coatings are obtained. The synthesized triple coatings $Ti_{0.72}Zr_{0.28}N$ showed a significant (8 times) increase in the wear resistance of cemented carbide tools.

ДИНАМИКА АБЛЯЦИОННОЙ ПЛАЗМЫ, ИНИЦИИРОВАННОЙ ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ

О.П.Кульментьева^{1,2)}, А.И.Кульментьев³⁾, А.Д.Погребняк¹⁾

¹⁾ Сумский государственный университет, 2, ул.Р.-Корсакова, а/я 227, Сумы, 40030, Украина; тел.(054-2) 63-90-18; E-mail orkulm@mail.ru;

²⁾ Сумский институт модификации поверхности, Сумы, Украина;

³⁾ Институт прикладной физики НАН Украины, Сумы, Украина

В работе приведены экспериментальные и теоретические исследования динамики абляционной плазмы. Проведено сравнение данных эксперимента с результатами расчетов, выполненных в рамках тепловой модели лазерной абляции. Для расчетов были использованы параметры, измеренные при разлете плазмы мишени на основе YBCO после импульсного лазерного воздействия. Показано качественное согласие теоретических оценок с экспериментальными результатами.

Введение

В физической литературе под абляцией обычно понимают совокупность сложных физико-химических процессов, результатом которых является удаление вещества, стимулированного пучками высокоэнергетических частиц. При этом, как правило, различают лазерную абляцию, абляцию под действием электронных или ионных пучков. Кроме того понятие абляции используется в различных областях промышленности, таких как машиностроение, приборостроение, микроэлектроника, оптоэлектроника, а также при производстве компьютеров, в медицине, геологии и др.

Особенно перспективным представляется использование лазерной абляции (ЛА) при микрообработке хрупких твердых материалов. Так, например, резка микросекундными импульсами позволяет производить качественное и производительное разделение кремниевых пластин для элементов солнечных батарей. С помощью ЛА раскройные микрооперации можно выполнить с точностью до нескольких нанометров. Поэтому этот метод обработки применяется для получения сложнопрофильных изделий из хрупких материалов. В качестве примера можно привести микрошестеренки из сапфировой пластины толщиной 0,25 мм, различные детали из конструкционной керамики, высококачественные катетеры из нержавеющей стали, тантала, биополимеров, используемых для шунтирования кровеносных сосудов.

Еще одним направлением, интенсивно разрабатываемым в настоящее время, является получение тонких пленок в результате осаждения абляционной плазмы. Так, с помощью метода IBE (Ion Beam Evaporation) производят тонкие пленки со специальными свойствами, включая многослойные пленки из высокотемпературных сверхпроводящих материалов, получают толстые пленки, в том числе из тугоплавких металлов, аморфные и кристаллические слои с заданной структурой, напыляют керамические материалы на металлы, синтезируют наноразмерные ультрадисперсные порошки и алмазоподобные покрытия [1].

На рис.1 в качестве примера приведено изображение керамики из карбида кремния после воздействия на нее пучком высокоэнергетических частиц. Видно, что в результате воздействия пучка на поверхности получается рельефная струк-

тура, формирование которой зависит от характера взаимодействия пучка частиц с мишенью и последующей абляции материала.

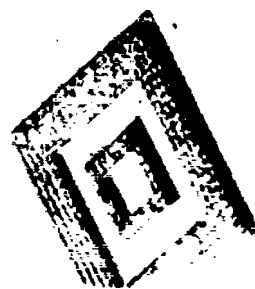


Рис.1. РЭМ-изображение SiC керамики после воздействия на нее пучком высокоэнергетических частиц

С теоретической точки зрения отличительными чертами процесса абляции являются [2] то, что: 1) она непосредственно связана с поглощением энергии в материале; 2) результатом ее является формирование парогазового облака, состоящего из продуктов абляции; 3) она может протекать в вакууме или инертной среде.

Поэтому для теоретического исследования необходимо моделировать как процесс поглощения энергии лазерного излучения мишенью, так и процесс динамической эволюции образующегося при этом парагазового облака. Последний включает как расширение и перемещение этого облака, так и нуклеацию составляющих его частиц.

Эксперимент

Эксперимент проводился на установке [3] для осаждения пленок из абляционной плазмы, полученной при лазерном воздействии. Был применен твердотельный лазер Nd:АИГ с модулированной добротностью и длиной волны 1,064 мкм, работающий в импульсном режиме. Плазма получалась в атмосфере кислорода (давление 25 Па) при следующих режимах лазерного пучка: энергия пучка – 200 мДж, плотность потока энергии – 2,5 Дж/см², частота следования импульсов – 10 Гц, длительность импульса – 7 нс. Мишень была выполнена из высокотемпературной сверхпроводящей керамики YBCO.

Пучок лазера направлялся на мишень, при этом лазерное излучение поглощалось поверхно-

стью мишени, тонкий поверхностный слой материала плавился и переходил в паро-плазменное состояние. После чего происходил вынос материала с поверхности в жидком и паро-плазменном состоянии.

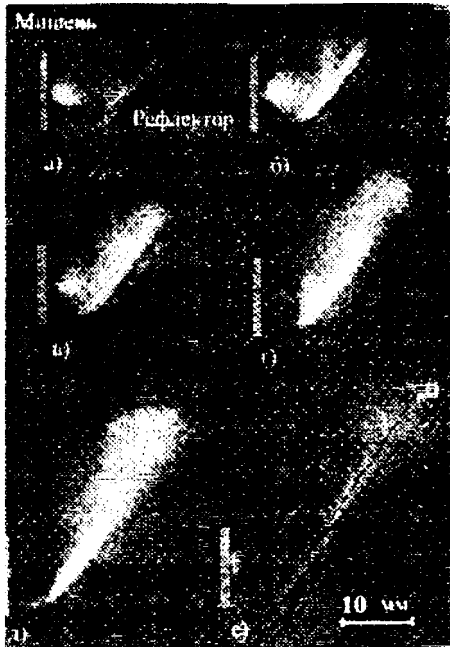


Рис.2. Фотографии абляционной плазмы, полученные с помощью высокоскоростной камеры в моменты времени 0,5, 1, 2, 2,5, 4 и 7,5 мкс (а)-е) соответственно.

Согласно современным представлениям процесс ЛА сильно зависит от продолжительности импульса. При этом для импульсов наносекундного диапазона устанавливается квазистационарный режим абляции, а для более коротких импульсов пико- и фемтосекундного диапазонов квазистационарный режим не достигается [4,5]. Можно считать, что для параметров описываемого здесь эксперимента режим ЛА имеет квазистационарный характер. Подтверждением этому могут служить фотографии плазменного потока, приведенные на рис.2. Съемки производились с помощью высокоскоростной камеры с наносекундным разрешением. Видно, что через 0,5 мкс над поверхностью мишени сформирован первый пароплазменный сгусток, а в момент времени $t = 7,5$ мкс на мишени сформировался новый сгусток аблирующего плазменного облака. Заметим, что формирующееся плазменное облако представляет собой смесь паров частиц различной массы.

Особенностью используемой экспериментальной установки являлось использование рефлектора, с помощью которого процесс осаждения пленки удалось разделить на две фазы. В течение первой происходит движение плазменного облака от мишени до рефлектора, а на второй – отражение облака от рефлектора и осаждение его на подложку.

В результате этого удалось существенно снизить фракцию капельной фазы в получаемой пленке по сравнению со случаем прямолинейного

распространения облака от мишени к подложке [3]. Это позволило существенно повысить качество получаемой пленки. Дальнейшая оптимизация этой технологии может быть выполнена на основе более детального изучения процесса эволюции абляционной плазмы.

Тепловая модель и расчеты динамики лазерной абляции

Следуя [2], будем рассматривать лазерное испарение в рамках тепловой модели. При описании формирования начального облака, основываясь на данных эксперимента, будем считать, что время его формирования намного меньше времени его расширения. Кроме того, будем считать, что тяжелые частицы не влияют на динамику расширения пара из легких частиц.

При этих предположениях кинетика теплового испарения задается формулой $v = v_0 \exp(-I_a/T)$, где v – скорость абляции, T – температура, а v_0, T_a – константы. При воздействии лазерного импульса T и v изменяются со временем t . Для сильно поглощающих лазерное излучение материалов температура поверхности достигает максимума в некоторый момент времени t_{max} (порядка длительности лазерного импульса τ_l) и плавно меняется вблизи максимума. Поэтому можно записать

$$T \approx T_{max} - (1/2)T''(t_{max})(t - t_{max})^2.$$

При этом толщина слоя материала, удаленного за импульс, равна

$$h = A \exp(-T_a/T_{max}), \quad A \approx \sqrt{2\pi} v_0 \tau_l (1 - T_{min}/T_{max})^{1/2}.$$

Оценки показали, что при характерных для рассматриваемого эксперимента параметрах ЛА v_0 и τ_l параметр A имеет слабую температурную зависимость, которой можно пренебречь.

При воздействии на мишень достаточно короткого лазерного импульса можно считать, что плоский фронт абляции движется вдоль направления z со скоростью $v = v(t)$, которая в процессе лазерного воздействия быстро меняется.

Уравнение теплопроводности в системе координат, связанной с фронтом абляции, имеет вид

$$\frac{\partial H}{\partial t} = v \frac{\partial H}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \frac{\partial I}{\partial z} \equiv H[T], \quad \text{где}$$

$$H(T) = \rho \int c(T_s) dT_s,$$

– энтальпия единицы объема, $c(T)$ – удельная теплоемкость, $\kappa(T)$ – коэффициент теплопроводности, T_0 – начальная температура, ρ – плотность твердого тела.

Интенсивность поглощенного излучения на фронте абляции описывается уравнением:

$$I_s = I(t)A(T_s) \exp(-\alpha_g h),$$

где $A(T_s) = 1 - R(T_s)$ – поглощательная способность, R – коэффициент отражения, α_g – коэффициент поглощения продуктов абляции, нормированный на плотность твердого тела.

Граничное условие на фронте абляции связывает тепловой поток на границе фаз J_s с расходом энергии на испарение:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = \nu(I - H - H_s) = -J,$$

где L – скрытая теплота испарения на единицу объема твердого тела, $H_s = H(T_s)$ – энтальпия единицы объема твердого тела на границе фаз,

$$H_s = \rho \int_0^{T_s} c^{(w)}(T) dT$$

– энтальпия пара, отнесенная к единице объема твердого тела, $c^{(w)}(T)$ – удельная теплоемкость пара при постоянном давлении.

Второе граничное условие и начальное условие имеют вид $T|_{z=L} = T_0$ и $T|_{t=0} = T_0$, соответственно. Описанная выше модель пригодна для количественного исследования нестационарной абляции.

Для приближенного решения рассматриваемой краевой задачи использовался метод моментов [2]. В качестве необходимых в этом методе зависящих от времени функций были выбраны температура поверхности $T_s(t)$ и пространственный масштаб распределения энтальпии $l(t)$. Они дают основную информацию о распределении энтальпии в поверхностном слое твердого тела, которое и определяет динамику процесса тепловой абляции.

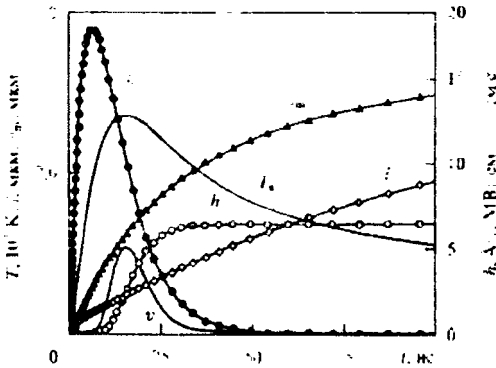


Рис.3. Теоретические зависимости от времени, полученные для нагрева и абляции мишени из YBCO.

На рис.3 приведены результаты расчетов кинетики абляции мишени из YBCO под действием излучения лазера Nd:АИГ с указанными выше параметрами эксперимента. Показаны глубина прогрева $l(t)$, температура поверхности T_s , положение фронта плавления h_m , скорость абляции u , толщина аблированного материала h .

Полученные решения хорошо аппроксимируют динамику разлета реального плазменного облака, показанного на рис.2.

Заключение

Исследование динамики разлета пара многокомпонентного облака представляет собой сложную задачу. Решения уравнений газовой динамики с помощью приближенных методов позволяют, тем не менее удовлетворительно описать некоторые характеристики такого пара и объяснить качественные эффекты, в частности эффекты нуклеации частиц в расширяющемся облаке и обострение распределения тяжелых частиц (тяжелый пар распространяется внутри легкого в виде сжатого жгута). Эффект обострения хорошо виден на фотографиях разлета многокомпонентного парового облака (рис.2). Анализ полученных результатов расчетов динамики лазерного нагрева и абляции показал, что результаты расчетов, основанных на тепловой модели, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Список литературы

1. Погребняк А.Д., Кульментьева О.П. // Физич. инженерия поверхности, 2003. – Т.1, №2. – С.108.
2. Анисимов С.И., Лукьянчук Б.С. // УФН, 2002. – Т.172, №3. – С.301.
3. Погребняк А.Д., Кульментьева О.П., Марку А. и др. // ВИТТ-2003, Минск, 2003. – С.73.
4. Krueger J. // Appl.Surf.Sci., 1996. – V.96-98. – P.430.
5. Cavalleri A. // Appl.Phys.Lett., 1998. – V.72. – P.2385.

DYNAMIC OF ABLATION PLASMA BY THE PULSE LASER INFLUENCE

O.P.Kul'ment'eva^{1,2)}, A.I.Kul'ment'ev³⁾, A.D.Pogrebnyak¹⁾

¹⁾Sumy State University, 2, str. R.-Korsakov, PO box 227, Sumy, 40030, Ukraine; ph. (054-2) 63-90-18; E-mail opkulm@mail.ru;

Sumy Institute for Modification of Surface, Sumy, Ukraine;

³⁾Institute of Applied Physics NANU, Sumy, Ukraine;

Experimental and theoretical investigations of the ablation plasma dynamics was performed. The comparison of experimental data with results of calculations within the framework of thermal model was carried out. The necessary parameters was derived from the experimental data of plasma spread for YBCO ceramics after laser impulse. The qualitative consistence of theoretical estimations with experimental data was obtained.

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ НЕРАСТВОРИМЫХ ПРИМЕСЕЙ В МЕТАЛЛАХ В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

Д.В.Миронов¹⁾, Д.С.Герцрикен²⁾, Г.В.Луценко³⁾

¹⁾Самарская государственная сельскохозяйственная академия
446409, п. Усть-Кинельский Самарской обл., ул. Учебная, № 2, Россия miron@ssu.samara.ru

²⁾Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,
01680, Киев, бул. Вернадского, № 36, (044)4440531, Украина, bob@f.kiev.ua

³⁾Черкасский национальный университет им. Б. Хмельницкого,
18017, Черкассы, бул. Шевченко, №81, Украина, (047)2471220, LucenkoGr@cdu.edu.ua

Методами, основанными на применении радиоактивных изотопов, рентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализов изучались подвижность и распределение атомов поверхностного слоя, нерастворимых в основном металле в равновесных условиях и проникающих в металл под действием ионной бомбардировки в тлеющем разряде в среде инертного газа. Исследованы гетеродиффузия Cs и Tl в различные металлы, взаимная диффузия в системах Cu–Mo, Cu–W и проникновение атомов неметаллов: углерода и криптона в медь, криптона в алюминий. Для сравнения приведены данные по миграции атомов инертных газов, попадающих в металл непосредственно их плазмы тлеющего разряда. Установлены особенности перераспределения атомов металлов и неметаллов.

Введение

Известно, что под действием бомбардировки ионами инертных газов в тлеющем разряде происходит диффузионное перераспределение в глубь металла предварительно нанесенных на поверхность элементов, образующих твердые растворы различного типа [1,2]. Данный процесс происходит с большей скоростью, чем проникновение бомбардирующих ионов, что объяснялись большим размером атомов инертного газа и отсутствием в равновесных условиях какого-либо химического взаимодействия инертных газов с металлом. Для проверки были выбраны двойные системы Me (Al, Ni, Fe, Mo, Nb, Ta, W)–Cs, Fe–Tl, Ni–Tl, Cu–Mo, Cu–W, в которых отсутствует растворимость в равновесных условиях [3].

Основная часть

Исследование гетеродиффузии

На торцевые поверхности цилиндрических образцов наносили слои наносили слои p/a изотопов ^{137}Cs или ^{85}Kr толщиной ~ 1 мкм или подвергали ионной бомбардировке в среде криптона ^{85}Kr или метана, меченого по углероду $^{14}\text{CH}_4$, при $P=1,3 \cdot 10^3$ Па, напряжении между анодом и катодом (образец) ~ 1 кВ и плотности тока 40 mA/cm^2 для создания в приповерхностном слое профиля распределения. Затем на все образцы воздействовали аргоновой плазмой тлеющего разряда.

Как видно из таблицы, скорость миграции также обладающих большим размером атомов цезия существенно выше, чем атомов криптона. Это различие связано с различными механизмами диффузии атомов поверхностного слоя и бомбардирующих ионов. Так, для атомов Cs, как и для собственных атомов и атомов элементов, растворяющихся в металле по типу замещения [2], типичен зернограничный перенос (рис. 1), а для бомбардирующих ионов – объемный.

Таблица

Коэффициенты диффузии, D_{ef} , cm^2/s .

Диффузانت	Никель	Медь	Алюминий
^{137}Cs	$4,4 \cdot 10^{-11}$	$8,2 \cdot 10^{-11}$	$3,3 \cdot 10^{-10}$
^{85}Kr	$2,0 \cdot 10^{-14}$	$9,8 \cdot 10^{-12}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$



Рис. 1. Распределение ^{137}Cs в алюминии (а), $\times 50$, и никеле (б) $\times 300$, при бомбардировке ионами аргона.

Следует отметить, что при миграции атомов цезия, находящихся на поверхности ГЦК-металлов, в условиях бомбардировки ионами аргона возникает такое распределение по глубине, которое отличается от рассмотренных выше случаев само- и гетеродиффузии. Оказалось, что при ионной бомбардировке, как и при изотермических отжигах [4], наблюдается возникновение излома на зависимости логарифма концентрации от квадрата глубины проникновения (рис. 2). Наличие излома свидетельствует о том, что в диффузионной зоне имеются два участка, которые характеризуются различными скоростями протекания процессов диффузии атомов цезия. Соответствующие коэффициенты диффузии цезия в алюминий для слоев до излома зависимости $\lg C = f(X^2)$ и после него составили $1,6 \cdot 10^{-10}$ и $5,0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$. В случае обработки в плазме тлеющего разряда никеля различия в значениях D_{ef} максимальны и составляют соответственно $8,4 \cdot 10^{-12}$ и $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$. Из приведенных результатов следует, что для всех исследуемых материалов при диффузии атомов цезия в условиях ионной бомбардировки в плазме тлеющего разряда наблюдаются различия в значениях коэффициентов диффузии до излома зависимости $\lg C = f(X^2)$ и после излома. Причем при ионной бомбардировке, как и при изотермических отжигах, значения коэффициентов диффузии цезия после излома выше, чем до излома. В то же время для бомбардирующих ионов свойственна более высокая скорость миграции в приповерхностном слое по сравнению с глубинными слоями металла.

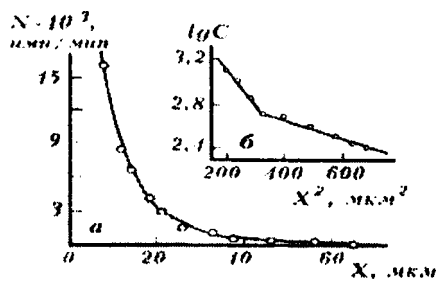


Рис. 2. Распределение атомов цезия ^{137}Cs в алюминии (а) и зависимость логарифма его концентрации от квадрата глубины проникновения (б) в процессе ионной бомбардировки.

Аналогичные результаты наблюдаются при взаимодействии цезия с ОЦК-металлами. Оказалось, что при этом сохраняется излом на концентрационном профиле, и коэффициент диффузии цезия после излома выше, чем до излома. Еще одна закономерность была обнаружена для ОЦК-металлов – с ростом температуры плавления облучаемого металла, подобно тому что имеет место при проникновении бомбардирующих ионов аргона, снижается глубина проникновения атомов Cs ($\tau_{\text{обр}} = 55 \text{ ч}$):

Me	Fe	Mo	Nb	Ta	W
X, мкм	42	20	18	15	8

При ионной бомбардировке в течение 2 ч в различных средах железа с нанесенным на обрабатываемую поверхность покрытия из таллия толщиной до 1 мкм, содержащего р/а изотоп ^{206}Tl , наблюдается миграция меченых атомов в глубь железа, несмотря на их большую массу, низкую температуру ($\sim 500 \text{ K}$) и малые времена воздействия. Эксперименты, проведенные с нанесенным на железо стабильным таллием, показали, что происходит принудительное растворение таллия в кристаллической решетке железа, параметры решетки заметно увеличиваются, а на малых углах появляются размытые линии слабой интенсивности. Поскольку в системе Fe–Tl в равновесных условиях отсутствуют какие-либо соединения, эту фазу идентифицировать не удалось. Впрочем, не исключено, что это тройное соединение Fe–Tl–Ar или двойное соединение таллия с аргоном. При миграции атомов таллия в никель в тех же условиях обработки глубины проникновения и сдвиг дифракционных максимумов меньше, а колебания интенсивности на малых углах находятся в пределах фона.

Интересно отметить, что атомы таллия в этих условиях перемещаются на большее расстояние, чем атомы железа ^{55}Fe , никеля ^{63}Ni и атомы аргона подобно тому, что наблюдалось для атомов цезия и криптона. Для сравнения была проведена обработка покрытого таллием железа по другим режимам. Проникновение атомов ^{206}Tl в железо под действием тлеющего разряда в средах дейтерия ($W \sim 10 \text{ кэВ}$), аргона и ксенона ($W \sim 2 \text{ кэВ}$) так же, как и собственных, образующих твердые растворы замещения и нерастворимых атомов, также является зернограничным процессом, протекающим с разными скоростями в приповерхностном слое и объеме железа. В зависимости от вида ионов изменялись глубины проникновения

атомов таллия и протяженности приповерхностного слоя. Так, расстояния до излома зависимости логарифма концентрации таллия от квадрата глубины и сами глубины проникновения составляют 8, 12, 15 мкм и 21, 29, 35 мкм для бомбардировки ионами D_2 , Ar, Xe.

Исследование взаимной диффузии

Первые попытки изучения взаимной диффузии под действием тлеющего разряда в среде аргона были сделаны на системах Cu–Mo и Cu–W. На молибден и вольфрам наносили пленки меди толщиной до 15 мкм и облучали ионами Ar и Kr с энергией 2 кэВ в течение 10 ч. Поскольку глубина проникновения атомов инертного газа в медь, составляющая более 30 мкм, превышает толщину медного покрытия, атомы аргона и криптона проникали в молибден и вольфрам на глубину 4 и 5 мкм, причем без меди на поверхности глубина проникновения инертных газов в оба металла увеличивалась всего на $\sim 15 - 20 \%$. В то же время сами атомы Cu мигрировали в Mo и W на расстояния 6,5 и 7,0 мкм, а атомы тугоплавких металлов двигались в противоположную сторону и проникали в медь, примерно, на такие же глубины. При этом в зоне контакта возникали метастабильные твердые растворы замещения, распадающиеся при последующем нагреве. Отметим, что в отличие от обработки в тлеющем разряде ионная имплантация даже при существовании больших энергиях менее эффективна. Например, в работе [5] показано, что в процессе бомбардировки ионами аргона с энергиями $\sim 30 \text{ кэВ}$ происходит взаимное проникновение меди и вольфрама, и атомы непрерывно возобновляемого медного покрытия на вольфраме проникают в глубь основного металла, а атомы вольфрама – в покрытие, но они все равно исчисляются нанотерами, хотя с ростом дозы облучения увеличиваются глубины их взаимного проникновения. Отметим, что, по мнению авторов [5], и при ионной имплантации взаимодействие вольфрама с медью приводит к образованию метастабильных твердых растворов.

Исследование диффузии неметаллов

Перераспределение предварительно введенных в металл атомов углерода (из метана) и криптона при последующей обработке в плазме тлеющего разряда, горящего в среде аргона, представлено на рис. 3. Бомбардировка ионами аргона привела к распылению рыхлого поверхностного слоя толщиной до 10 мкм, содержащего твердый раствор криптона в алюминии и газонаполненные поры. В результате активность поверхностного слоя резко уменьшилась, и вблизи поверхности появился небольшой максимум концентрации криптона (рис. 3 а, кривая 2). Однако некоторая часть меченых атомов продиффундировала вглубь алюминия, и атомы криптона фиксировались вплоть до 75 мкм. Значение $D_{\text{ef}} \sim 5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ оказалось ниже, чем при насыщении алюминия, что, по-видимому, связано с замедлением диффузионных процессов при импульсных воздействиях в твердых растворах вычитания. Отметим, что бомбардировка ионами Ar

меди, насыщенной Кг способствовала аналогичному изменению формы профиля, причем максимум оказался более заметно выраженным, уменьшение подвижности атомов также было более существенным - на порядок. Но изменений исходной пористости Al и Cu предварительно насыщенных Ag или Кг, после бомбардировки ионами Ag не удалось заметить ни с помощью гидровзвешивания, ни ПЭМ. Следовательно, процесс порообразования при последующей кратковременной обработке незначителен, и происходят только десорбция инертного газа и активное проникновение атомов в глубь металла.

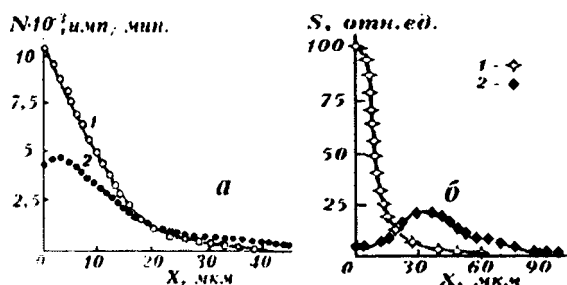


Рис.3. Перераспределение ^{86}Kr в Al (а) и ^{14}C в Cu (б): 1 – исходное состояние, 2- после 1 ч обработки ионами Ag.

Последующая бомбардировка насыщенными инертным газом алюминия и меди влияет на перераспределение атомов тем сильнее, чем больше масса бомбардирующих ионов. Так, переход от бомбардировки ядрами дейтерия к ионам ксенона приводит к росту подвижности справа от максимума более, чем в 4 раза, к увеличению расстояния от поверхности до максимума почти в 1,5 раза и от максимума до перегиба на зависимости $\lg C = f(X^2)$ в ~ 2 раза.

Особенности перераспределения атомов углерода, предварительно введенных в медь в тлеющем разряде в среде метана, при после-

дующей бомбардировке в аргонной плазме тлеющего разряда иллюстрируют кривые 1 и 2 на рис. 3 б. Так, происходит дальнейшая миграция атомов углерода в глубь меди, которая приводит к коренному изменению вида концентрационного профиля, сопровождающемуся появлением максимума на гораздо большем, чем при миграции атомов инертного газа, расстоянии от поверхности. Это возможно связано как с действием на атомы углерода повышения температуры приповерхностного слоя за счет нагрева до ~500 К при разряде, так и с возникновением характерного для ионной бомбардировки в плазме тлеющего разряда распределения радиационных дефектов [6].

Заключение

Таким образом, введение в материал нерастворимых примесей в тлеющем разряде приводит к появлению их растворимости, и последующее воздействие приводит не только к выходу из твердого раствора, но и дальнейшей миграции.

Список литературы

1. Алексеевский В.П., Герцириен Д.С., Ковтун В.И. и др. // ЖТФ. — 1981. — 51, вып.10. - С.2208.
2. Герцириен Д.С., Тишкевич В.М., Черников В.М. // Доп. НАНУ. — 1996. — № 12. — С.113.
3. Вол А.Е. Структура и свойства двойных металлических систем. - М.: Физматгиз, 1958. - Т. 1. 556 с., 1962. - Т. 2. 983 с.
4. Герцириен Д.С., Тишкевич В.М., Юрик Т.В. // Металлофизика. - 1990.- 12, № 5, С.45
5. Бабаев В.П., Заболотный В.Т., Комиссаров А.П., Махлин Н.А. // ФизХОМ. - 1987. - № 2. — С.3.
6. Бабад-Захряпин А.А., Лагуткин М.И. // МитОМ. — 1976. — № 7. — С.70.

REDISTRIBUTION OF INSOLUBLE IMPURITY IN METALS IN PLASMA AT THE GLOW DISCHARGE

Denis V.Mironov¹⁾, Dina S. Gertsriken²⁾, Grigoriy V.Lutsenko³⁾

¹⁾Samarsky State Agricultural Academy, 446409, Ust – Kinelsky village by the Samara province, Utchebnajj street., 2, Russia.

²⁾The Physics of Metal Institute in the name of G.V.Kurdiymov of the National Academy of Sciences of Ukraine, 01680, Kiev-142, Vemadsky avenue,36, tel. 4440531, Ukraine.

³⁾Cherkasy State University in the name of B.Khmelnitskiy, 18017, Cherkasy, Shevchenko boulevard, 81, tel. 2471220, Ukraine.

The mobility and distribution of atoms of a superficial layer, insoluble in the basic metal in equilibrium conditions and penetrating in metal under action of ion bombardment in the glow discharges in environment of inert gas were studied by methods of radioactive indicators – radiometric sectioning, microautoradiography and autoradiography by electron microscope, microscopical X-ray and X-ray diffraction analyses. Heterodiffusion of caesium and thallium atoms in a number of metals, interdiffusion in system Cu-Mo and Cu-W, diffusion of non-metal atoms carbon and krypton in copper, krypton and argon atoms in aluminium, diffusion of nitrogen atoms in carbon at bombardment by low-energy ions of heavy hydrogen, argon, krypton and xenon were considered. The differences in mobility and distribution of atoms of a superficial layer and bombarding ions at processing in plasma of the glow discharges are shown. The features of migration of atoms of metals, interstitial elements and inert gases are established. It is established also, that the introduction in a material of insoluble impurity in the glow discharges results in occurrence of their solubility, and the subsequent influence results not only in a gas make from a firm solution, but also further migration. It is shown, that with growth of weight of a bombarding ion the depth of penetration is increased, the concentration of alloying impurity, changes the form of a concentration structure more strongly. It is supposed, that it is possible to create new chemical compounds and supersaturated firm solutions, using processing in plasma of the glow discharges, however subsequent thermal processing promotes approximation of phase composition to equilibrium.

ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ГЕТЕРОГЕННЫМИ ПОТОКАМИ ДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ

И.П.Смягликов¹⁾, А.И.Золотовский¹⁾, И.А.Пыжов²⁾, В.М.Анищик²⁾

¹⁾Институт Молекулярной и Атомной Физики НАН Беларуси,
Беларусь, 220072, Минск, пр. Ф. Скорины 70, ips@imaph.bas-net.by

²⁾Белорусский Государственный Университет,
Беларусь, 220050, Минск, пр. Ф. Скорины 4, anishchik@bsu.by, pyzhov@bsu.by

Рассмотрены структура и свойства покрытий различного функционального назначения, образующихся на электроде короткой аргоновой дуги при локализованном вводе металлических порошков в приэлектродные области разряда. Показана возможность формирования как антифрикционных, так и износостойких покрытий, которые имеют металлургическую связь с основой.

Введение

Рост объемов использования плазменных технологий для создания покрытий различного функционального назначения отмечается во всех развитых странах мира. Технология электродуговой наплавки и оборудование для нее применяются, как правило, в восстановительном производстве изношенных поверхностей деталей и механизмов на ремонтных базах. Применение этих технологий позволяет продлить сроки эксплуатации быстроизнашивающихся деталей узлов и механизмов, а значит увеличить ресурс машин и технологического оборудования. Однако анализ ремонтно-восстановительного производства республики показывает, что материально-технические базы предприятий находятся в настоящее время в тяжелом состоянии. Предприятия и организации испытывают огромные трудности из-за дефицита качественных наплавочных материалов требуемой номенклатуры, недорогого, надежного и удобного в эксплуатации наплавочного оборудования, оснастки и приборов. Более 85 % единиц эксплуатируемого наплавочного оборудования устарело как морально, так и физически, удельный вес ручных способов наплавки достигает более 40 %. При выполнении наплавочных работ используются устаревшие технологии, часто присутствует низкая технологическая дисциплина и квалификация исполнителей. Республика испытывает дефицит в материалах для наплавки поверхностей, в технологическом оборудовании, а также в комплектующих и приборах для него.

Следовательно, для восстановления деталей методом нанесения покрытий и подъема технического потенциала ремонтных баз Беларуси крайне необходима разработка новых конкурентоспособных технологий и модернизации плазменного оборудования с максимальным использованием недорогих материально-сырьевых ресурсов. Такой подход к решению возникшей проблемы позволит, с одной стороны, поднять уровень восстановительных производств ремонтных предприятий на качественно новую ступень – до зарубежных аналогов, с другой – сэкономить значительные материальные ресурсы как предприятий, так в целом и по республике.

Результаты исследований [1, 2] показывают, что параметры когезии и адгезии покрытий улучшаются с повышением температуры в зоне контакта распыляемых частиц с поверхностью изде-

лия. Причем степень нагрева частиц зависит, в основном, от параметров плазмы в зоне плазменного устройства, в которую вводится распыляемый порошок.

Существенное увеличение температуры частиц по сравнению с реализуемой в традиционных технологиях может быть достигнуто при их нагреве в приэлектродных областях дугового разряда, где температура плазмы может превышать 20 000 К [3–5]. В работах [6–9] была показана принципиальная возможность формирования плотных однородных покрытий с применением короткой аргоновой дуги. Высокие параметры когезии и адгезии в данном случае обусловлены наличием металлургической связи между частицами и между покрытием и основой.

Эксперимент

Покрытия формировались на экспериментальном стенде, включающем плазмотрон [10] с системой поджига дуги, источник питания, порошковый питатель, блок управления электро-, газо- и водоснабжением плазмотрона, а также манипулятор, обеспечивающий возвратно-поступательное перемещение плазмотрона, а также вращение обрабатываемой детали–электрода.

Подача порошка осуществлялась либо кольцевым потоком в высокотемпературную область дуги на выходе из плазменного сопла, либо по двум симметричным каналам локализованными потоками в катодную или анодную область дугового разряда. При этом возможно использование как прямой (когда обрабатываемая деталь является анодом), так и обратной (когда деталь является катодом) полярности дуги.

Напыляемые частицы вводились в ламинарный плазменный поток короткой аргоновой дуги атмосферного давления, чем обеспечивались оптимальные условия для их нагрева. Вследствие высокой температуры плазмы частицы порошковых материалов нагревались до образования жидких капель. При этом из-за испарения значительная часть их массы переходит в паровую фазу [7], что способствует формированию плотных однородных покрытий с высокими параметрами когезии и адгезии. Вследствие ламинарности транспортирующего потока нагретая частица защищена от контакта с окружающей воздушной атмосферой, что предотвращает окисление ее поверхности и поверхности образующегося на аноде-электроде слоя. Исключение перегрева

изделия достигается быстрым сканированием дуговой привязки по ее поверхности.

Эксперименты, выполненные в рамках настоящей работы, проведены с использованием порошков из медных и железных сплавов. Размер частиц используемых порошков составлял 60–100 мкм.

Как показали исследования, наиболее оптимальными являются следующие режимы процесса нанесения покрытий. Расстояние от среза сопла плазматрона до обрабатываемой поверхности составляет 8–12 мм, расход плазмообразующего газа находится в пределах 3–5 л/мин, а расход транспортирующего газа – 5–15 л/мин. Линейная скорость перемещения обрабатываемой поверхности равняется 4–12 мм/с. В случае цилиндрических деталей скорость перемещения плазматрона должна обеспечивать его смещение на 2–4 мм за время полного оборота детали. Наносить покрытие необходимо при токе 100–200 А в случае прямой полярности дуги либо при токе 80–140 А в случае обратной полярности дуги. Расход порошка оставляет 1.5–3 кг/ч. При этом коэффициент его использования превышает 0.95 в результате за один проход плазматрона с переналожением наплавляемых слоев на 2–4 мм на поверхности изделия формируется требуемое покрытие толщиной 0.5–5 мм.

Антифрикционные покрытия

Применение процесса плазменного нанесения антифрикционных покрытий на поверхности цилиндрических деталей позволяет значительно расширить возможности производства за счет получения поверхностей высокого качества и значительного снижения потребления цветных металлов. Широкое применение плазменных технологий наблюдается для деталей трибомеханических систем, к которым предъявляются особые технические требования на однородность покрытия и прочность его сцепления с основой. Для нанесения антифрикционных покрытий использовались порошки бронзы БрОФ-10 (90% Cu + 9% Sn + 1% P) или БрОЦС 5-5-5 (85% Cu + 5% Sn + 5% Zn + 5% Pb). На рис. 1 показан внешний вид изготовленного подшипника скольжения с бронзовым покрытием на внутренней поверхности.

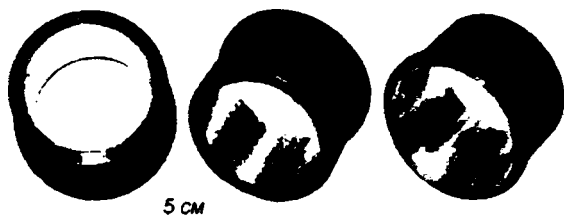


Рис. 1. Внешний вид подшипника скольжения с бронзовым покрытием на внутренней поверхности.

Структура бронзового покрытия, полученного на обратной полярности дуги при токе 110 А и скорости перемещения плазматрона 4 мм/с, представлена на рис. 2. Видно, что покрытие имеет структуру, характерную для литого материала. Дефекты типа трещин и раковин отсутствуют полностью. Из анализа изображений, полученных

ченых на сканирующем электронном микроскопе, следует, что пористость покрытия не превышает 0.5%, если принимать во внимание все поры размером более 1 мкм. Размер пор при этом варьируется в диапазоне 3–10 мкм. Зона термического влияния дуговой плазмы на подложку составляет ~ 100 мкм.



Рис. 2. Фотография шлифа бронзового покрытия на стали, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Как показали проведенные исследования, прочность сцепления покрытия с поверхностью детали превышает прочность на разрыв самого покрытия (> 150 МПа). Переходный слой деталь-покрытие представляет собой литую бронзу с вкраплениями зерен железа размером около 10 мкм (рис. 3).



Рис. 3. Структура переходного слоя деталь-покрытие.

Для определения коэффициента трения покрытий использовался индентор из сплава ВК-8 с радиусом закругления 2 мм. Измерения выполнялись в течение 20 мин при возвратно-поступательном перемещении по поверхности покрытия индентора с нагрузкой 100 г. Длина трека скольжения при этом составляла 4 мм.

На рис. 4 показаны зависимости от длины пути трения коэффициентов трения скольжения покрытий из бронзы БрОЦС 5-5-5, полученных на обратной полярности дуги при токе 110 А и скорости перемещения плазматрона 4 мм/с (рис. 4, 1) и на прямой полярности дуги при токе 200 А и скорости перемещения плазматрона 10

мм/с (рис. 4, 2). Из рисунка видно, что коэффициенты трения рассмотренных покрытий изменяются в пределах 0.05–0.2 и 0.1–0.25 соответственно. Таким образом полученные в работе бронзовые покрытия относятся к группе фрикционных материалов [11].

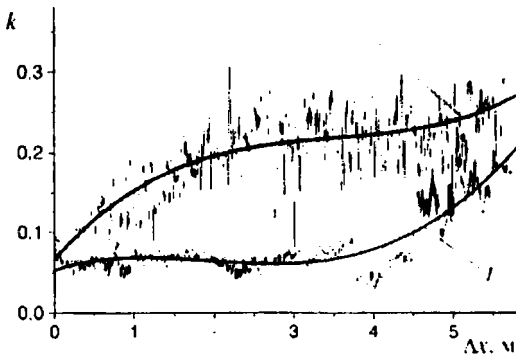


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения скольжения бронзовых покрытий от длины пути трения.

Износостойкие покрытия

Формирование износостойких металлургических покрытий особенно актуально для деталей машин и механизмов, работающих в условиях абразивного износа и высоких ударных нагрузок. Для получения износостойких покрытий использовался порошок из сплава на основе железа ПР-Х4Г2Р4С2Ф. В качестве примера на рис. 5 показан нож кормоуборочного комбайна, на режущие кромки которого нанесено износостойкое покрытие.

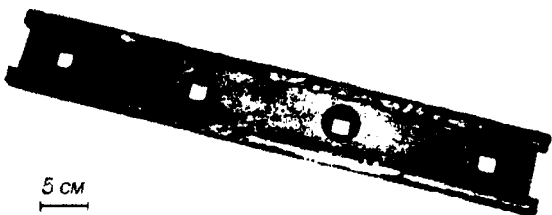


Рис. 5. Внешний вид ножа кормоуборочного комбайна с износостойким покрытием на режущих кромках.

Полученное покрытие характеризуется очень высокой прочностью сцепления с основным ме-

таллом и имеет поверхностную микротвердость от 58 до 65 НРС.

Заключение

Проведенные исследования структуры и свойств полученных покрытий показывают высокую эффективность использования процесса распыления порошковых материалов в плазменном потоке короткой аргоновой дуги для нанесения покрытий различного функционального назначения на детали машин и механизмов. Показана возможность формирования как антифрикционных, так и износостойких покрытий, которые имеют металлургическую связь с основой и обладают уникальными техническими характеристиками.

Авторы выражают благодарность Широкому И.В. и Асташинской М.В. за помощь в проведении экспериментов.

Список литературы

1. Кудинов В.В., Бобров Г.В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование / Под ред. Б.С. Митина. – М.: Металлургия, 1992. 432 с.
2. Жуков М.Ф., Солоненко О.П. Высокотемпературные запыленные струи в процессах обработки порошковых материалов / Под ред. В.Е. Накорякова. – Новосибирск: ИТ СО АН СССР, 1990. – С.363.
3. Hsu K.S., Etemadi K., Pfender E. // J. Appl. Phys. – 1983. – V. 54. – P.1293.
4. Haddad G.N., Farmer A.J.D. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1984. – V. 17. – P.1189.
5. Золотовский А.И., Смягликов И.П., Шиманович В.Д. // ЖПС. – 2002. – Т. 69, № 3. – С.402.
6. Bagino D.V., Iljuschenko A.F., Shimanovich V.D., Smyaglikov I.P., Zolotovskiy A.I. // Progress in Plasma Processing of Materials / Ed. P. Fauchais – New York - Wallingford, 1997. – P.771.
7. Шиманович В.Д., Смягликов И.П., Золотовский А.И. // ИФЖ. – 2002. – Т. 75, № 6. – С.8.
8. Смягликов И.П., Шиманович В.Д., Ходыко Ю.В. // ИФЖ. – 2003. – Т. 76, № 1. – С.89.
9. Shimanovich V.D., Smyaglikov I.P. and Zolotovskiy A.I. // Progress in Plasma Processing of Materials / Ed. P. Fauchais. – New York - Begell House, 2003. – P.257.
10. Шиманович В.Д., Золотовский А.И., Смягликов И.П. Устройство для нанесения покрытий. Евразийский патент № 004595 от 24.03.2004 г.
11. Физическая энциклопедия / Гл. ред. А.М. Прохоров. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. – Т. 5. – С. 165.

FORMATION OF METALLURGICAL COATINGS BY HETEROGENEOUS FLOWS OF AN ELECTRIC ARC PLASMA

Igor Smyaglikov¹⁾, Anatoly Zolotovskiy¹⁾, Igor Pyzhov²⁾, Viktor Anishchik⁴⁾

¹⁾Institute of Molecular and Atomic Physics of NAS of Belarus, 70 Skaryna Av., 220072, Minsk, Belarus, e-mail: ips@imaph.bas-net.by

²⁾Belarussian State University, 4 Skaryna Av., 220050, Minsk, Belarus, anishchik@bsu.by, pyzhov@bsu.by

The structure and properties of coatings of the various functionality deposited on an electrode of a short argon arc at localized injection of metal powders into near-electrode areas of the discharge are considered. The possibility of formation both anti-frictional and antiwear coatings, which have the metallurgical bond with a base, is shown.

ИССЛЕДОВАНИЕ a-C:H ПОКРЫТИЙ МЕТОДАМИ РАМАНОВСКОЙ И ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ

П.В.Толстых¹⁾, И.А.Карпович¹⁾, И.И.Азарко¹⁾, А.А.Пуховой²⁾, Ф.Бук²⁾

¹⁾ Физический факультет БГУ, пр. Ф. Скорины 4, Минск 220050, Беларусь

²⁾ Лаборатория тонких плёнок, Кафедра физики, Университет Дуйсбург-Эссен, ул. Университетская 2-5, D45117 Эссен, Германия

Гидрогенизированные углеродные пленки на кремнии и стекле получали методом химического осаждения, используя индуктивно-емкостную плазму. ЭПР спектроскопией обнаружено одинаковое для всех образцов значение g – фактора, равное 2,0020. Данные комбинационного рассеяния подтверждают присутствие водорода и уменьшение содержания sp^3 C-H связей с ростом ускоряющего потенциала.

Введение

Аморфные углеродные пленки находят все более широкое применение в промышленности, медицине, микроэлектронике в первую очередь благодаря химической инертности, коррозионной стойкости и низкому коэффициенту трения. С другой стороны ряд физических и структурных свойств, которые присущи и объемным углеродным материалам, и гидрогенизированным аморфным углеродным пленкам (a-C:H), полученным посредством химического осаждения из газовой фазы, требует проведения дополнительных исследований.

В нашей работе a-C:H пленки получали методом химического осаждения (CVD), используя гибридную индуктивно-емкостную плазму (ICP-CCP). В качестве газовой смеси использовались гелий, водород и ацетилен.

ВЧ тлеющие разряды, получаемые между плоскими параллельными электродами, являются важным инструментом в процессах поверхностного изменения или травления материала и осаждения пленок. Известно, что структура и свойства растущих твердых углеродных пленок в значительной степени зависит от энергии бомбардирующих ионов. К сожалению, неудобством многих методов, включая использование стандартной ВЧ емкостной плазмы (CCP), является взаимозависимость между плотностью плазмы и энергией ионов. Т.е. управление энергией и плотностью ионов, бомбардирующих поверхность подложки, не может осуществляться независимо. Поэтому использование индуктивной ВЧ плазмы (ICP) в последнее время вызывает особый интерес [1-6].

Отметим некоторые преимущества, вышесказанного метода. Во-первых, ICP источники характеризуются высокой плотностью плазмы ($>10^{11}$ см⁻³) даже при давлениях ниже 0.01 mbar. Кроме того, подложка может быть запитана как постоянным током, так и с подачей напряжения с огромной частотой независимо от индукционного источника питания, так, что можно управлять ионной энергией на подложку; таким образом, может быть получена пленка с заранее известными свойствами при оптимальных условиях роста. Во-вторых, ICP плазма обеспечивает большую однородную зону осаждения, что дает возможность покрывать сложные трехмерные объекты. В дополнении, новую степень свободы открывает возможность работы плазмы в пульсирующем режиме.

Порядок проведения эксперимента

Осаждение аморфных углеродных пленок осуществлялось в GEC-камере (GEC - Gaseous Electronics Conference), которая оснащена гибридным ВЧ (13.56 MHz) ICP/CCP источником. (рис. 1).

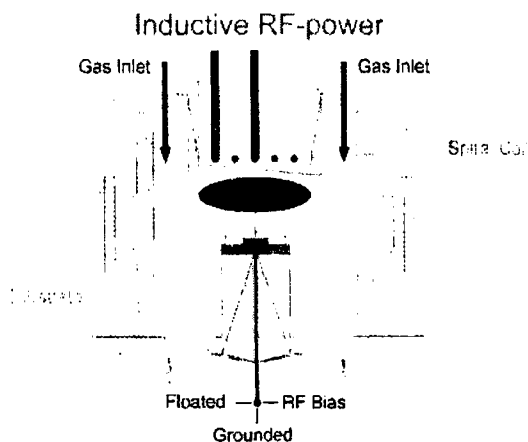


Рис.1 Схематический рисунок установки для получения a-C:H покрытий при использовании индуктивно-емкостной плазмы.

Охлаждаемая водой плоская антенна, в виде спирали, установленная сверху камеры в кварцевый цилиндрический стакан и соединенная с ВЧ 13.56 MHz генератором, служит для создания индуктивного разряда. Нижний электрод в основании камеры, также охлаждаемый водой, запитан ВЧ 13.56 MHz генератором для создания емкостного разряда. Фактически, степень ионизации частиц зависит главным образом от ВЧ индуктивной мощности, в то время как ионная энергия определяется прикладываемой ВЧ емкостной мощностью.

В качестве подложек были использованы стекло и кремний, которые размещались на нижнем электроде. Предварительно подложки были в течении 15 минут очищены в ацетоне в ультразвуковой ванне.

Перед осаждением турбомолекулярным насосом создавался высокий вакуум - 10^6 mbar. Смесь гелия/водорода/ацетилена (60/10/10 scst соответственно) была равномерно введена в камеру со стороны кварцевого цилиндра. Давление при осаждении - 7.7×10^{-2} mbar. Индуктивная мощность составляла 120 W. Высокочастотный уско-

ряющий потенциал варьировался от 0 до 200 В. Время осаждения - 10 минут.

Результаты и обсуждение

Полученные образцы были исследованы методами ЭПР и Рамановской спектроскопии. Для всех исследованных пленок независимо от подложки и значения ускоряющего напряжения между электродами на спектре ЭПР зафиксирован одиночный изотропный сигнал с g -фактором, равным 2,0020, характерным для аморфизированного алмаза. Концентрация парамагнитных центров (ПЦ) в образцах, полученных на стекле, первоначально ниже количества ПЦ в пленках, осажженных на кремниевой подложке без приложения ускоряющего напряжения (рис.2).

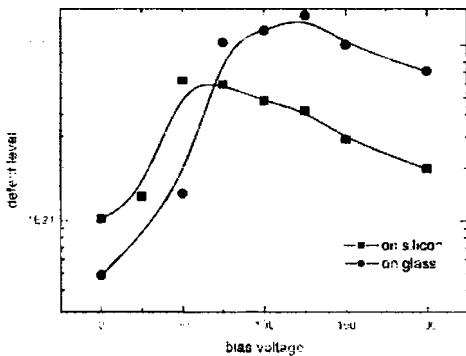


Рис.2 Изменение концентрации дефектов в а-С:Н пленке при изменении ускоряющего потенциала.

При увеличении ускоряющего потенциала для обоих типов образцов наблюдается первоначально рост интенсивности сигнала и уширение линии, а затем насыщение и падение как интенсивности так и ширины линии (рис.3).

Сигнал ЭПР, ответственный за данные дефекты не насыщается вплоть до мощности СВЧ-излучения, равной 100 мВт, для пленок, полученных на стекле и кремнии.

На Рис. 4 и 5 представлены данные рамановской спектроскопии для пленок, осажженных на кремниевую (рис. 4) и стеклянную (рис.5) подложки. Для обоих случаев D и G – пики не выражены четко при малом ускоряющем напряжении. С увеличением напряжения пики проявляются четко при 1350 cm^{-1} и 1560 cm^{-1} соответственно, и их можно описать используя два гауссиана [7].

Анализ рамановских спектров показал, что при осаждении пленок без или с низким ускоряющим напряжением (0 В, 25 В) образуются покрытия, которые характеризуются высоким содержанием атомов водорода. Хотя в пленках, полученных при таких условиях, наблюдаются sp^3 состояния, эти состояния в основном насыщены водородом.

Пленки при этом имеют низкую плотность и характеризуются полимероподобной структурой. При увеличении ускоряющего напряжения повышается энергия ускоренных ионов направленных Пленки при этом имеют низкую плотность и характеризуются полимероподобной структурой.

При увеличении ускоряющего напряжения повышается энергия ускоренных ионов направленных к подложке, при этом атомы водорода замещаются углеродом и возрастает количество С-С связей.

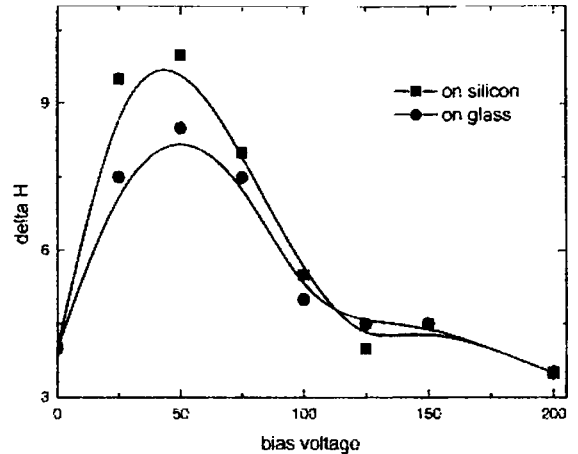


Рис. 3 Зависимость ширины линии от ускоряющего потенциала.

Углеродные атомы формируют графитовые sp^2 -кластеры, вследствие чего углеродное покрытие становится более плотным. Так же в результате дегидрогенизации возрастает роль С-С sp^3 -связей и пленки проявляют более алмазоподобные свойства.

С ростом ускоряющего потенциала наблюдается увеличение отношения I_D/I_G , что указывает на увеличение содержания sp^2 фазы. На рисунке видно уменьшение ширины G-пика, для покрытий, полученных при более высоком напряжении между электродами. Этот факт подтверждает увеличение концентрации графитовой фазы в осажденном конденсате.

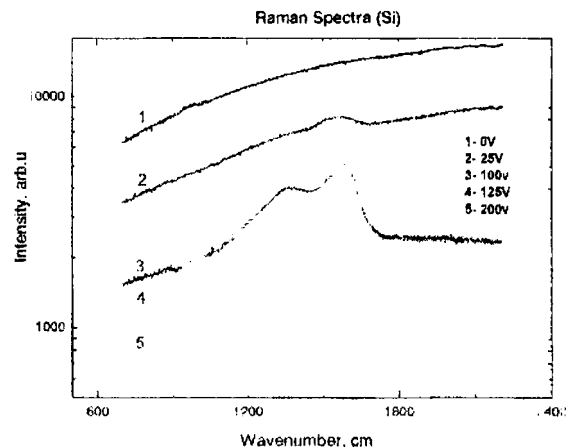


Рис. 4 Рамановские спектры типичных образцов на кремниевой подложке.

Заключение

Таким образом, данные ЭПР - исследований и комбинационного рассеяния позволяют сделать предположение, что при осаждении в камере при условиях описанных выше на стеклянных и крем-

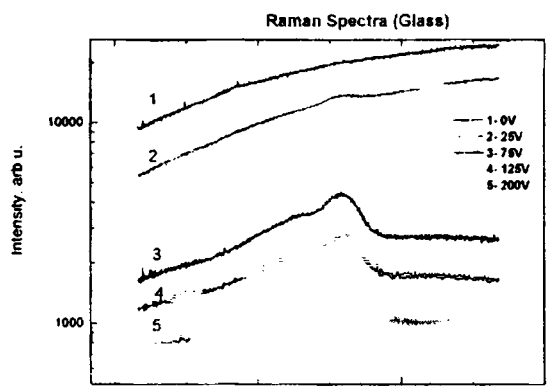


Рис. 5 Рамановские спектры типичных образцов на стеклянной подложке.

ниевых подложках формируются преимущественным образом sp^2 -гибридизированные углеродные кластеры. Проведенные измерения также

выявили зависимость количества ПЦ углеродных пленок от условий роста, выявив области наибольшей ($\sim 10^{22}$ spin/g) концентрации дефектов. Их максимальное количество наблюдается при значении 50 V для пленок, полученных на кремнии и 150 V для пленок, полученных на стекле.

Список литературы

1. P. Awakowicz, R. Schwefel, M. Werder, W. Kasper // *Diam. Relat. Mater.* - 1997. - 6. - P.1816.
2. Vanhulsel, J.P. Celis, E. Dekempeneer, J. Meneve, J. Smeets, K. Vercammen // *Diam. Relat. Mater.* - 1999. - 8. - P.1193.
3. K. Teii // *Thin Solid Films.* - 1998. - 333. - P.103.
4. S. Miyagawa, S. Nakao, K. Saitoh, K. Baba, Y. Miyagawa // *Surf. Coat. Technol.* - 2000. - 128-129. - P.260.
5. H. Noda, H. Nagi, M. Shimakura, M. Hiramatsu // *J Vac. Sci. Technol.* - 1998. - A16 (6). - P.3170.
6. K. Okada, S. Komatsu, S. Matsumoto // *J. Mater. Res.* - 1999. - 14 (2). - P.578.
7. J. Robertson // *Thin Solid Films.* - 2001. - 383. - P.82.

EPR AND RAMAN SPECTROSCOPIC INVESTIGATIONS OF a-C:H COATINGS

P.V.Tolstykh¹, I.A.Karpovich¹, I.I.Azarko¹, A.Poukhovoi², V.Buck²

¹ Belarusian State University, F. Skorina Avenue, 4, 220050 Minsk, Belarus

² Thin Film Technology, Department of Physics, University of Duisburg-Essen, Universitätsstr. 2-5, D45117 Essen, Germany

Hydrogenated carbon films on silicon and glass substrates were deposited by inductive-capacity technique. The value of g-factor is equal to 2,0020 for all the samples. Raman scattering's data confirm the presence of hydrogen in the films as well as decreasing of sp^3 C-H bonds while self-bias are increasing.

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕНОСА ПРИМЕСИ ПРИ ПЛАЗМЕННО-ИММЕРСИОННОЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

В.В. Углов

Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220050 Минск, Беларусь
тел. +375 17 2095512, e-mail: uglov@bsu.by

Обсуждены экспериментальные данные по концентрационным профилям азота внедренного в быстрорежущую сталь при плазменно-иммерсионной ионной имплантации (ПИИИ). Проанализированы пространственно-временные распределения термоупругих напряжений $\sigma(z,t)$, обуславливающих генерацию и перемещение дислокаций. Предложен и реализован метод учета влияния знакопеременных термоупругих напряжений на массоперенос примеси с использованием данных по скорости перемещения дислокаций и средней длине свободного пробега перегибов на дислокациях, захвативших примесь внедрения.

Введение

Первые работы [1-4], выполненные на инструментальных материалах, показали технологическое преимущество ПИИИ по сравнению с традиционной ионно-лучевой имплантацией. Это, прежде всего, связано с возможностью обработки инструмента сложной формы и поверхностей с развитым рельефом. При этом время процесса ПИИИ не зависит от обрабатываемой площади, а скорость набора дозы $10^{18} - 10^{19}$ ион/см²·с⁻¹ существенно выше, чем при традиционной ионной имплантации (ИИ). В силу высокой плотности ионных токов ($10 - 500$ мА/см²) и частоты (от нескольких сотен герц до десятков килогерц) следования импульсов имплантация этим методом, как правило, приводит к резкому повышению температуры [5-6] обрабатываемой поверхности и как следствие формированию термоупруго-напряженного состояния в поверхностных слоях.

Целью настоящей работы является установление закономерностей пространственного распределения внедряемых примесей и влияния термоупругих напряжений на массоперенос имплантанта.

Эксперимент

ПИИИ (Plasma Immersion Ion Implantation, PI³) образцов быстрорежущей стали P6M5 (AISI M2) проводилась ионами азота при ускоряющей напряжении $U_b = -40$ кВ, частоте следования импульсов высокого отрицательного напряжения $f = 800$ Гц, длительности импульса $\tau = 5$ мкс и температуре образца 400°C . Средняя плотность ионного тока в течение первой микросекунды составляла 60 мА/см². Дозы (D_N) облучения варьировались в пределах $(2 - 8) \cdot 10^{18}$ ион/см².

Импантированные образцы исследовались с помощью резерфордовского обратного рассеяния (РОР), оже-электронной спектроскопии (ОЭС) и оптической спектроскопии тлеющего разряда (GDOS).

Результаты экспериментов

Исследования эволюции элементного состава велись одновременно в Institute of Ion Beam Physics and Materials Research (Forschungszentrum Rossendorf e.V.) [1,2] и Белгосуниверситете [3,4, 7-9]. Во всех случаях начальная концентрация и плотность тока ионов в плазме составили 10^{11} см⁻³ и 60 мА/см² соответственно.

На рис.1 представлено типичное распределение азота в стали P6M5 после ПИИИ ($D_N = 8 \cdot 10^{18}$ ион/см²), определенное методом ОЭС [4]. В случае ПИИИ азота концентрационный профиль (КП) характеризуется наличием двух областей: в первой ($x < 1,5$ мкм) содержание азота (N_N) постепенно уменьшается с 23 до 8 ат.%, во второй ($x = 1,5 - 2,5$ мкм) N_N понижается с 23 до 8 ат.%. В силу ограничений используемой методики ОЭС определить, насколько глубоко может мигрировать азот в быстрорежущих сталях, не удалось. Ответ был найден благодаря использованию оптической спектроскопии тлеющего разряда (GDOS), позволяющей зондировать азотсодержащие слои в несколько десятков микрометров [10]. Результаты работы, выполненной на AISI M2 при аналогичных условиях имплантации (ускоряющее напряжение -40 кВ, 400°C , $(1-6) \cdot 10^{18}$ ион/см²), свидетельствуют о том, что азот, начиная с доз $4 \cdot 10^{18}$ ион/см² проникает на глубину более 30 мкм. На всех КП азота также наблюдается наличие двух зон, причем протяженность второй области возрастает с увеличением дозы. При $D = 6 \cdot 10^{16}$ ион/см² на расстоянии 30 мкм концентрация внедренного азота составляет 6 ат.%. Следует отметить, что дополнительный постимплантационный отжиг при $T_{отж} = 400^\circ\text{C}$, в атмосфере азота в течение 1 ч не привел к изменению КП азота и его содержания в имплантированных слоях. Максимальная N_N вблизи поверхности AISI M2 в случае ПИИИ азота может достигать 35 ат.%. Увеличение $T_{обл}$ до 500°C приводит к снижению в первой области N_N до 20 ат.% за счет дополнительной миграции атомов азота в глубь образца [11]. При этом общее содержание внедренного азота одинаково для всех режимов имплантации. Сравнение экспериментального КП азота при $T_{обл} = 400^\circ\text{C}$ с распределением, полученным на основе классической диффузионной теории, приведены на рис. 1.

Механизм миграции азота во второй внутренней азотнасыщенной области ($x \geq 1,5$ мкм, рис.1) для "средних" [10] $(2-4) \cdot 10^{18}$ см⁻² доз ПИИИ описывается в рамках диффузионного перемещения согласно закону Фика. Коэффициент диффузии азота в быстрорежущей стали составляет $1,75 \cdot 10^9$ см²·с⁻¹, что хорошо согласуется с данными по миграции азота в ОЦК α -Fe [12]. При $D_N = 6 \cdot 10^{18}$ см⁻² [1] дозовая зависимость диффузионной длины сильно отклоняется от параболического диффу-

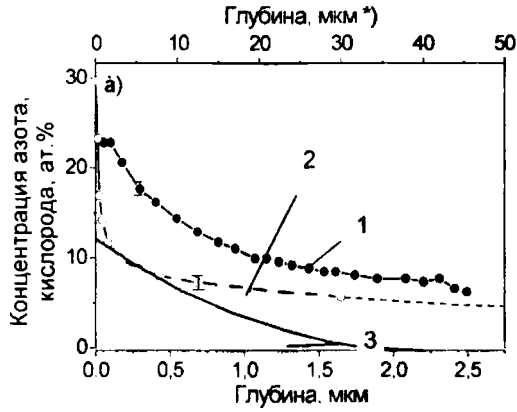


Рис. 1. Концентрационные профили, определенные методами ОЭС (1) и GDOS (2), азота в быстрорежущей стали Р6М5 после плазменно-иммерсионной имплантации азота дозами: 1 – $8 \cdot 10^{18}$ ион/см², -40 кВ, 380 °С; 2 – $6 \cdot 10^{19}$ ион/см², -40 кВ, 400 °С; 3 – теоретический концентрационный профиль азота (модель классической термодиффузия азота, 400 °С). *) – шкала глубин для распределений 2 и 3.

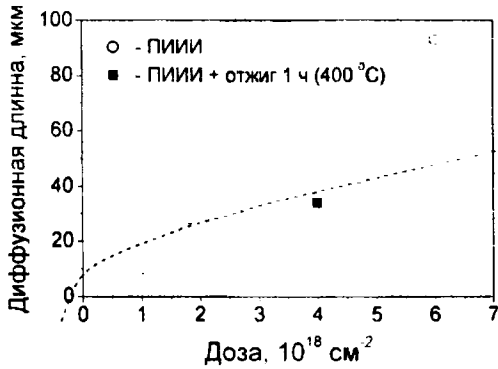


Рис. 2. Изменение диффузионной длины проникновения азота в AISI M2 от дозы имплантации. Пунктирная линия – соответствует параболическому диффузионному закону при $D=1,75 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ [12].

зионного закона (рис. 2) [1, 12]. По-видимому, существуют пороговые (критические) дозы имплантации, при которых наряду с термо- и бародиффузионными процессами могут иметь место и другие нетрадиционные механизмы миграции примеси внедрения вглубь образца. Это дает основание проанализировать роль движущихся дислокаций в механизме переноса примесей.

Модель массопереноса примеси при ПИИИ

Рассмотрим формирование термоупругого напряженно деформированного состояния и его влияние на массоперенос при ПИИИ. В виду специфики данного метода (мишень находится на специальном эффективно охлаждаемом держателе) уравнение теплопроводности для определения поля температур $\varphi(r, t)$ будет иметь следующий вид:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = k \Delta \varphi, \tag{1}$$

где $\varphi = \Phi - \Phi_0$, Φ – абсолютная температура образца; Φ_0 – температура окружающей среды; k – коэффициент температуропроводности; Δ – оператор Лапласа.

Предположим, что имплантация производится в направлении оси z , перпендикулярной плоскости образца толщиной d . Начало системы координат расположим в срединной плоскости образца. Тогда начальные и граничные условия в течение времени импульса ионов τ запишутся следующим образом:

$$\begin{aligned} \varphi &= 0 \text{ при } t = 0; \\ \varphi &= 0 \text{ при } z = -d/2; \\ \varphi &= Q \text{ при } z = d/2. \end{aligned} \tag{2}$$

где $Q = j \tau W \gamma_i / e c_p L_Q$; γ_i – коэффициент трансформации кинетической энергии ионов в тепловую; c – удельная теплоемкость; $L_Q = R_p + \Delta R_p$ – страгглинг ионов.

В течение времени действия импульса ионов τ поверхность $z = d/2$ "вспыхивает" температурой $\Phi_0 + Q$, которая затем в течение времени $T - \tau$ ($T = 1/f$ – период следования импульсов) распределяется по толщине образца (так как $T \gg \tau$). На образец действуют импульсы тока длительностью τ таким образом, что процесс легирования методом ПИИИ определяется числом импульсов $m = T_{tr} / T$ (T_{tr} – время обработки). Термоупругие напряжения $\sigma(z, t)$ можно оценить следующим образом [13]:

$$\begin{aligned} \sigma(z, t) = \frac{\alpha_0 E_0}{(1-\nu)} \left[-\Phi(z, t) + \frac{1}{d} \int_{-d/2}^z \Phi(z, t) dz + \right. \\ \left. + \frac{2z}{2d^2} \int_{-d/2}^z \Phi(z, t) z dz \right], \end{aligned} \tag{3}$$

где α_0 – коэффициент температурного расширения; E_0 – модуль упругости Юнга; Φ – температура окружающей среды.

Тогда поле термоупругих напряжений $\sigma(z, t)$ в соответствии с (1) примет вид:

$$\begin{aligned} \sigma(z, t) = -\sigma_0 \sum_{n=1}^{\infty} F_n(\tau, T, t) \left\{ \sin \left[n\pi \left[\frac{z}{d} + \frac{1}{2} \right] \right] + \right. \\ \left. + \frac{1}{n\pi} [(-1)^n - 1] \left[1 + \frac{6z}{d} \right] \right\}, \end{aligned} \tag{4}$$

где $\sigma_0 = [2\pi\alpha_0 k E_0 (Q + \Phi_0)] / [d^2 (1-\nu)]$.

$$\begin{aligned} F_n(\tau, T, t) = n(-1)^{n-1} \frac{\exp(-\alpha_n t)}{\alpha_n} \times \\ \times \left\{ \frac{[(\exp(-\alpha_n \tau) - \exp(-\alpha_n T))(1 - \exp(-m\alpha_n T))]}{1 - \exp(-\alpha_n T)} - 1 + \exp(-\alpha_n T) \right\} \end{aligned}$$

$$\alpha_n = (n^2 \pi^2 k/d^2).$$

Расчитанные распределения $\sigma(z,t)$, нормированные на величину $\sigma_0 = 4,536 \cdot 10^9$ Па, в зависимости от времени и числа импульсов приведены на рис.3. Величина σ_0 и распределение $\sigma(z,t)$ расчитаны для случая ПИИИ азота в сталь ($k = 2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$; $d = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$; $\tau = 5 \cdot 10^{-6} \text{ с}$; $T = 10^{-3} \text{ с}$; $\alpha_0 = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$; $E_0 = 2 \cdot 10^{11} \text{ Па}$; $\Phi_0 = 370 \text{ К}$; $\rho = 7800 \text{ кг/м}^3$; $\gamma = 0,9$; $W = 3,2 \cdot 10^{-15} \text{ Дж}$; $L_0 = 10^{-7} \text{ м}$; $\nu = 0,25$; $c = 450 \text{ Дж/кг К}$; $j = 600 \text{ А/м}^2$).

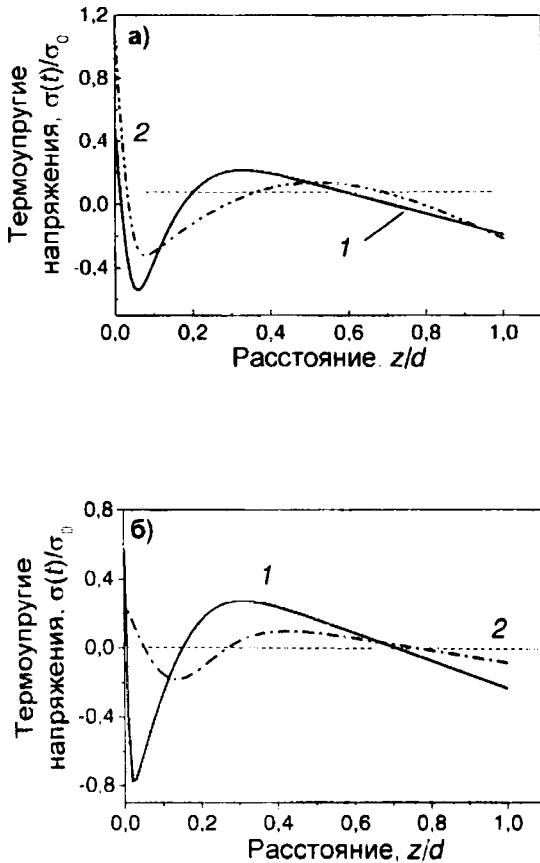


Рис. 3. Распределение термоупругих напряжений в быстротемперирующей стали при ПИИИ азота в зависимости от числа импульсов (а: 1 – $m = 3$, $t = 10^{-4} \text{ с}$; 2 – $m = 15$, $t = 10^{-4} \text{ с}$) и времени (б: 1 – $t = 10^{-5} \text{ с}$; 2 – $t = 10^{-3} \text{ с}$) после третьего импульса.

Важным результатом процесса ПИИИ является то, что распределение $\sigma(z,t)$ в начальные моменты времени характеризуется наличием трех плоскостей, разделяющих области с положительной и отрицательной деформациями. С увеличением d или m область локализации $\sigma(z,t)$ уменьшается и наблюдается рост их градиентов вблизи облучаемой поверхности. В приповерхностной области уровни напряжений превышают предел пластичности $\sigma_s = D_s E_s / 5 N_a (1 - 2\nu) \Delta R_p$ для легированных дозой D_s материалов [14] (здесь N_a – концентрация атомов матрицы) и в этих областях ге-

нерируется дислокации [15]. В результате последовательного действия импульсов $\sigma(z,t)$ происходит перемещение дислокаций со скоростью u :

$$u(z,t) = \frac{\mu b \sigma(z,t)}{H} \chi(\sigma - \sigma_p), \quad (5)$$

где μ – фактор Шмида; b – величина вектора Бюргерса; H – коэффициент динамического торможения; $\chi(\sigma - \sigma_p)$ – Функция Хевисайда; σ_p – критическое напряжение, характеризующее высоту барьера на пути дислокации.

Из (5) можно получить величину перемещения дислокации за определенное время обработки. Важная роль здесь принадлежит динамике перегибов на дислокациях. Распределенные с концентрацией N вдоль линии дислокации перегибы способны активно захватывать имплантант, в результате чего происходит их транспортировка на большие расстояния. Введя по аналогии с коэффициентом термической диффузии D транспортный коэффициент миграции J [16]:

$$J = \frac{L_k}{\eta}, \quad (6)$$

где L_k – средняя длина свободного пробега перегиба, захватившего примесь; $\eta = 1/\rho_d u a$ – время захвата примеси; ρ_d – плотность дислокаций.

Для случая сильного захвата $L_k \sim 1/2N$ [17]. Поэтому выражение (6) с учетом (5) переписывается следующим образом:

$$J = \frac{\rho_d a b \sigma(z,t)}{4N H}. \quad (7)$$

Тогда общая глубина проникновения примеси L будет характеризоваться как величиной J , так и коэффициентом диффузии D :

$$L \sim \left\{ T \left[D + J \frac{t_2 - t_1}{T} \right] \right\}^{1/2}, \quad (8)$$

где t_1 , t_2 – временные координаты на импульсе термоупругих напряжений, между которыми $\sigma(z,t) > \sigma_p$.

Для стандартных условий в данном процессе и материале ($\rho_d = 10^{10} \text{ м}^{-2}$, $a = 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $b = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $\sigma = 10^7 \text{ Па}$, $t_2 - t_1 = 10^{-4} \text{ с}$, $H = 10^{-7} \text{ кг/м} \cdot \text{с}$, $N = 10^8 \text{ м}^{-1}$, $T_{tr} = 30 \text{ мин}$) глубина имеет порядок 10^{-5} м , что существенно превышает глубину проникновения по механизму термической диффузии.

Таким образом, взаимодействие импульсов ионных потоков с поверхностью при ПИИИ ведет к появлению термоупругих напряжений, обуславливающих генерацию и перемещение дислокаций, что является причиной транспортировки примеси, захваченной дислокационными перегибами. При этом следует учитывать динамические и коллективные эффекты в дефектно-примесной системе, которые также могут приводить к другим

нерации, взаимодействия и миграции дислокаций в модифицированных приповерхностных слоях.

Заключение

Установлена двухзонная структура имплантационно-легированных слоев, формируемых при ПИИИ азота в быстрорежущую сталь. Первая область представляет собой поверхностный слой толщиной ~ 0,5 мкм, содержащий до 23 ат.% азота.

Показано, что формирование второй азотсодержащей (6-8 ат.%) области, простирающейся на глубины порядка нескольких десятков микрометров, наряду с термодиффузией может быть обусловлено транспортировкой имплантанта, захваченного дислокационными перегибами в процессе последовательного действия импульсов термоупругих напряжений, генерируемых в поверхностных слоях при ПИИИ.

Впервые установлены пространственно-временные зависимости распределения термоупругих напряжений, характеризующиеся наличием трех плоскостей, разделяющей области с положительной и отрицательной деформацией.

Увеличение толщины образца или частоты следования импульсов приводит к уменьшению области локализации термоупругих напряжений и росту их градиентов вблизи облучаемой поверхности

Благодарности

Автор благодарит профессора Анищика В.М., профессора Квасова Н.Т. и ст.н.с. Данилюка А.Л. и за обсуждение полученных результатов.

Список литературы

1. Mandl S., Richer E., Gunzel R., Moller W. // Nucl. Instrum. Meth. – 1999. – V.B148. – P.846.
2. Mandl S., Gunzel R., Moller W. e.a. // Surf. Coat. Technol. – 1998. – V.103-104. – P.161.
3. Uglov V.V., Khodasevich V.V., Kuleshov A.K. e.a. // J. Vac. Sci. Technol. – 1999. – V.17(2). – P.836.
4. Углов В.В., Кулешов А.К., Федотова Ю.А. и др. // ФХОМ. – 1999. – №5. – С.18.
5. Uglov V.V., Kuleshov A.K., Danilyuk A.L. // Plasma Physics and Plasma Technology: Proceeding of III Intern. Conf. – Minsk, 2000. – V.2. – P.491.
6. Ensinger W. // Surf. Coat. Technol. – 1998. – V.100-101. – P.341.
7. Углов В.В., Данилюк А.Л., Кулешов А.К. и др. // ФХОМ. – 2000. – №1. – С.5.
8. Uglov V.V., Kholmetskii A.L., Kuleshov A.K. e.a. // Nucl. Instrum. Meth. – 1999. – V.B148. – P.841.
9. V.V.Uglov, V.M.Anishchik, A.K.Kuleshov e.a. // Surf. Coat. Technol. – 2001. – V.142-144. – P.406.
10. Mandl S., Richer E., Gunzel R., Moller W. // Nucl. Instrum. Meth. – 1999. – V.B148. – P.846.
11. Mandl S., Gunzel R., Moller W. e.a. // Surf. Coat. Technol. – 1998. – V.103-104. – P.161.
12. Анищик В.М., Углов В.В. Модификация инструментальных материалов ионными и плазменными пучками. – Мн.: БГУ, 2003. – 191с.
13. Болли Б., Уэйнер Дж. Теория температурных напряжений. – М.: Мир, 1964. – 518 с.
14. Титов В.В. Роль механических напряжений при легировании материалов / Препринт ИАЭ им. И.В. Курчатова, № 3774/11, 1982, 48 с.
15. Иванов Ю.Ф., Погребняк А.Д., Мартыненко В.А., Ошнер Р // ФХОМ. – 1980. – т. 22, № 12. – С. 13.
16. Анищик В.М., Квасов Н.Т., Данилюк А.Л., Углов В.В. // ФХОМ. – 2000. – №4. – С. 5.
17. Орлов А.Н. // ФТТ. – 1980. – т. 22, № 12. – С. 3580.

THE PECULIARITIES OF IMPURITY TRANSPORT UNDER PLASMA-EMMERSION ION IMPLANTATION

V.V. Uglov

Belarusian State University, 4 Independence Pr., 220050 Minsk, Belarus,

tel. +375 17.2095512, e-mail: uglov@bsu.by

The experimental data on concentration profiles of nitrogen incorporated in high-speed steel under plasma-immersion ion implantation (PIII) were discussed. Space-time distributions of thermoelastic stresses $\sigma(z,t)$ caused the generation and dislocation migration are analyzed. The method of account of influence of alternating-sign thermoelastic stresses on mass transfer of impurity with the use of data on velocity of dislocation migration and average length of free path of inflection on dislocations engaged interstitial impurity was proposed and realized.

ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ОТЖИГ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ P18, ОБРАБОТАННОЙ КОМПРЕССИОННЫМ ПЛАЗМЕННЫМ ПОТОКОМ

Н.Н.Черенда¹⁾, Е.К.Стальмошенко¹⁾, В.М.Асташинский²⁾, W.Wojcik³⁾

¹⁾ Белорусский государственный университет, пр. Ф. Скорины 4, 220080 Минск, Беларусь, Тел. +375 17 2265834. E-mail: cherenda@bsu.by

²⁾ Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси, пр. Ф. Скорины 70, 220072 Минск, Беларусь, Тел. +375 17 2841065. E-mail: ast@imaph.bas-net.by

³⁾ Lublin Technical university, Lublin, Poland

Влияние отжига на структурно-фазовое состояние, морфологию поверхности и механические свойства быстрорежущей стали P18, обработанной компрессионным плазменным потоком азота, было изучено в данной работе. Установлено, что комбинированное воздействие компрессионного плазменного потока и отжига позволяет повысить микротвердость в поверхностном слое до величины 12.5 ГПа, что в 1.4 раза больше величины, достигаемой при стандартной термообработке.

Введение

Использование компрессионных плазменных потоков (КПП) открывает широкие возможности для модификации материалов [1, 2]. Сравнительно малое время обработки (от 100 мкс) является преимуществом данного метода по сравнению с другими методами азотирования [3–6]. Ранее проведенные исследования показали, что обработка стали У8А азотным КПП приводит к увеличению твердости образца в 3.5 раза [2], достигая величины твердости высоколегированной стали. В то же время, обработка быстрорежущей стали приводила к частичному растворению карбидов и, как следствие, к уменьшению твердости поверхностного слоя [7].

Целью данной работы являлось исследование влияния изотермического отжига на фазовый состав и механические свойства быстрорежущей стали, подвергнутой воздействию КПП.

Методика эксперимента

Объектом исследования являлась быстрорежущая сталь P18 следующего состава: 0.8% С, 18.7% W, 4.3% Cr, 1.9% V, в вес.%. Первоначально образцы стали были подвергнуты стандартной термической обработке, характерной для этого типа сталей. Основными фазами в исходном состоянии являлись α -Fe, содержащее атомы легирующих элементов, а также карбиды M_6C , MC и $M_{23}C_6$ (M: Fe, W, Cr, V).

Для генерации компрессионного плазменного потока использовался магнитоплазменный компрессор компактной геометрии, детальное описание которого приводится в [1]. Эксперименты проводились в режиме «остаточного газа» - при заполнении камеры азотом, давление которого составляло 2.7 кПа. Длительность плазменного разряда ~ 100 мкс. Количество импульсов - 5. Начальное напряжение на конденсаторной батарее - 3 кВ.

Для изучения термической стабильности фазового состава и механических свойств стали после обработки компрессионными плазменными потоками проводился изотермический отжиг при температурах 400 °С, 500 °С и 600 °С в течение одного часа на воздухе.

Фазовый состав образцов исследовался с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) на

дифрактометре ДРОНЗ в геометрии Брэгг-Брентано, в $Cu K\alpha$ излучении. Расчетная глубина проникновения рентгеновских лучей составляла 0.7-1.2 мкм в диапазоне углов $2\theta=30^\circ-50^\circ$. При расчете предполагалось, что в образце поглощается до 75% излучения. Морфология поверхности образцов исследовалась с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе LEO 1455VP. В процессе исследований РЭМ использовался электронно-зондовый микроанализ для изучения распределения элементов по поверхности образца. Микротвердость по Виккерсу определялась на твердомере ПМТ-3 в диапазоне нагрузок 50 – 200 г. Трибологические тесты проводились на трибометре TAU1M в режиме сухого трения. Нагрузка на индентор, изготовленный из твердого сплава ВК8, составляла 100 г.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлен участок рентгенограмм образцов сплава до и после воздействия азотного плазменного потока. Как видно из рисунка, обработка КПП приводит к частичному растворению упрочняющих карбидов в поверхностном слое и формированию аустенита. Проведенный ранее элементный анализ показал, что гцк решетка аустенита содержит атомы азота и легирующие атомы из растворенных карбидов [7]. Дифракционные пики от нитридных фаз на рентгенограмме не наблюдаются. При отжиге обработанных образцов происходит выделение карбида M_6C в поверхностном слое (рис. 2). Высоколегированный аустенит, сформированный в процессе обработки КПП, обладает большой устойчивостью и не растворяется даже при 600 °С. При этой температуре наблюдается лишь незначительный сдвиг линии (111) γ -Fe в область больших углов, что может быть вызвано формированием вторичных карбидов и выделением из аустенита легирующих элементов.

Растворение карбидов при обработке КПП также подтверждается данными РЭМ (рис. 3). В исходном состоянии (рис. 3а) благодаря элементному контрасту хорошо видны светлые выделения крупных карбидов M_6C и более мелких карбидов MC. После обработки размер карбидов на поверхности уменьшается, исчезает поверхностный рельеф, связанный со шлифовкой об-

разцов (рис. 4б), происходит плавление поверхностного слоя и формирование областей в виде светлых полей, насыщенных легирующими элементами из растворенных карбидов.

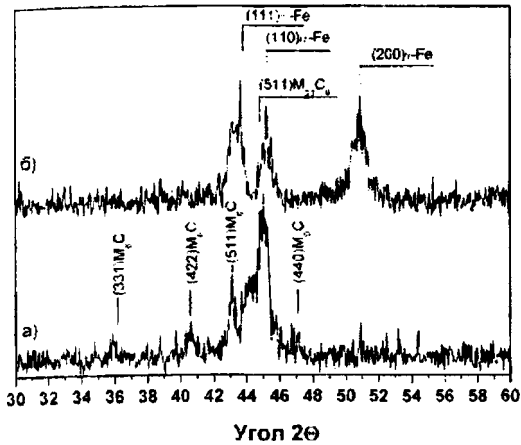


Рис. 1 Участок рентгенограммы исходного образца (а) и образца, обработанного КПП (б)

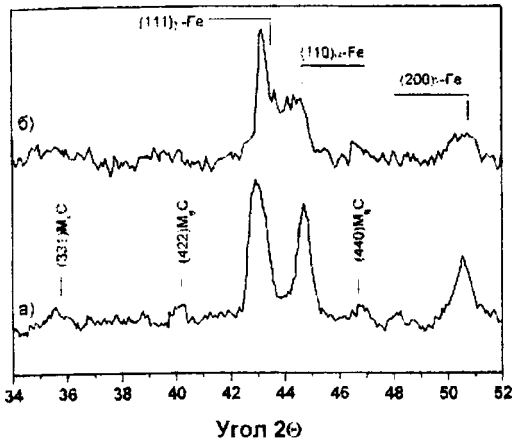


Рис. 2 Участок рентгенограммы образца, обработанного КПП, после отжига при 400 °С (а) и 600 °С (б)

Отжиг при 600 °С обработанных образцов приводит к появлению мелкозернистой структуры со средним размером ~ 400 нм (рис. 3в). Рекристаллизация идет как структуры матрицы железа, так и структуры карбидов (рис. 3г). В частности, выделение карбида MC на основе ванадия состоит из нескольких хорошо выраженных кристаллов (рис. 3г).

После отжига при температуре 400 °С микротвердость и коэффициент трения приближаются к значениям, наблюдавшимся до обработки КПП (рис. 4, 5). Дальнейшее повышение температуры отжига не сказывается существенно на величине коэффициента трения но приводит к увеличению микротвердости до 12.5 ГПа в поверхностном слое. Коэффициент трения после отжига не выходит на свое исходное значение, что связывается с большим содержанием остаточного аустенита в поверхностном слое [8].

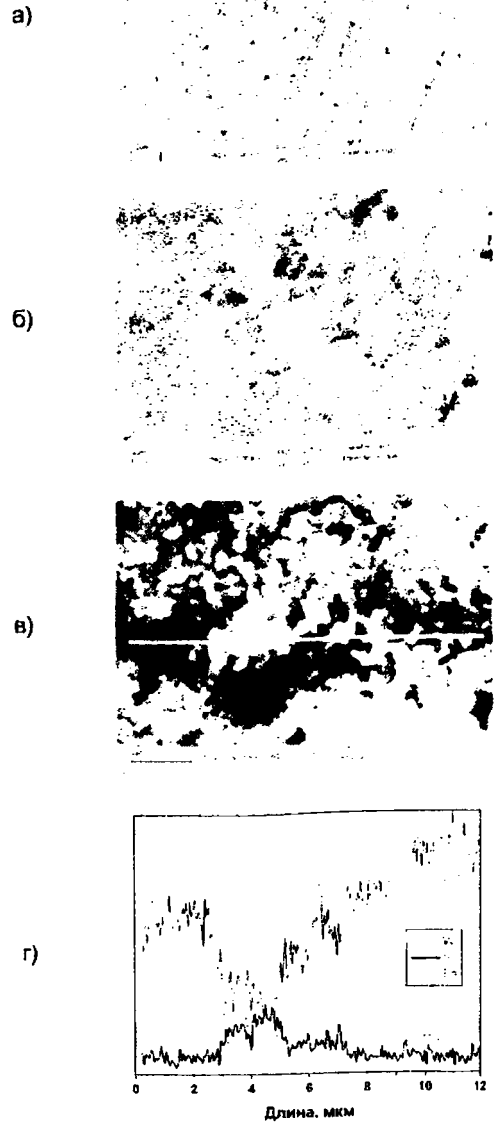


Рис. 3 Морфология поверхности образцов быстрорежущей стали до (а) и после (б) обработки КПП, а также после обработки и отжига при 600 °С (в) с распределением элементов по линии (г).

Известно, что максимальная микротвердость быстрорежущих сталей после окончательного отпуска при стандартной термообработке не превышает величины ~ 9 ГПа, а после низкотемпературного азотирования ~ 11 ГПа [8]. Более значительное повышение микротвердости после воздействия КПП и отжига может быть обусловлено очень высокой температурой в процессе обработки КПП (~ 3000 °С) и более полным растворением карбидов, чем это происходит во время стандартной закалки при температуре 1290 °С [8]. В результате, после обработки и отжига выделяется, вероятно, большее количество дисперсных карбидов, приводящих к более высокому значению микротвердости.

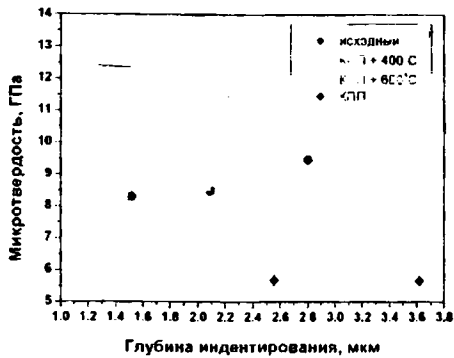


Рис. 4 Зависимость микротвердости образцов быстрорежущей стали до и после обработки КПП и отжига

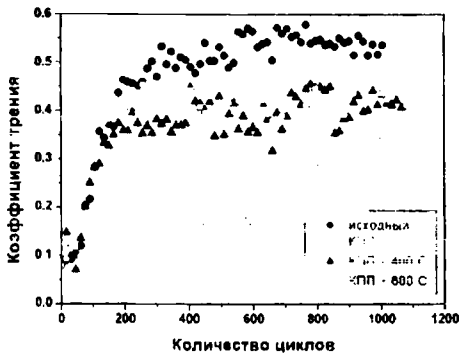


Рис. 5 Зависимость коэффициента трения от количества циклов образцов быстрорежущей стали до и после обработки КПП и отжига

Заключение

Проведенные исследования показали, что комбинированное воздействие компрессионного

плазменного потока и последующего отжига позволяет повысить микротвердость поверхностного слоя быстрорежущей стали Р18 до величины 12.5 ГПа, что в 1.4 раза больше величины, достигаемой при стандартной термообработке. Основным эффектом воздействия компрессионного плазменного потока на быстрорежущую сталь является высокотемпературная закалка.

Благодарности

Данная работа была выполнена в рамках гранта INTAS #03-55-1345.

Список литературы

1. Uglov V.V., Anishchik V.M., Astashynski V.V., Astashynski V.M., Ananin S.I., Askerko V.V., Kostyukevich E.A., Kuzmitski A.M., Kvasov N.T., Danilyuk A.L. // Surface and Coatings Technology.-2002.-V.158-159.-P.273.
2. Anishchik V.M., Uglov V.V., Astashynski V.V., Astashynski V.M., Ananin S.I., Kostyukevich E.A., Kuzmitski A.M., Kvasov N.T., Danilyuk A.L., Rumianceva I.N. // Vacuum. - 2003.-V.70.-P.269.
3. Borgioli F., Galvanetto E., Fossati A., Bacci T. // Surface and Coatings Technology. - 2003.-V.162. - P.61.
4. Collins G.A., Hutchings R., Short K.T., Tendys J. // Surface and Coatings Technology. 1998.-V.103-104.-P.212.
5. Uglov V.V., Khodasevich V.V., Kuleshov A.K., Fedotova J.A., Rusalsky D.P., Guenzel R., Richter E. // Journal of Vacuum Science and Technology. - 1999.-V.B17.-No 2.-P.836.
6. Maendl S., Sader R., Thorwarth G., Krause D., Zeilhofer H.-F., Horch H.H., Rauschenbach B. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. - 2003.-V.B206.-P.517.
7. Cherenda N.N., Uglov V.V., Anishchik V.M., Stalmashonak A.K., Astashinski V.M. // Vacuum. - 2005.-V.78. - P483.
8. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение. М.: Машиностроение, 1980. 493 с.

ISOTHERMAL ANNEALING OF HIGH-SPEED STEEL AISI T1 TREATED BY COMPRESSIVE PLASMA FLOW

N.N.Cherenda¹⁾, E.K.Stalmoshenok, V.M.Astashynskii²⁾, W.Wojcik³⁾

¹⁾Belarussian State University, pr. F. Scoriny 4, 220080 Minsk, Belarus.

Tel. +375 17 2095512. E-mail: cherenda@bsu.by

²⁾Institute of molecular and atomic physics of Belarus NAS, pr. F. Scoriny 70, 220072 Minsk, Belarus.

Tel. +375 17 2841065. E-mail: ast@imaph.bas-net.by

³⁾Lublin Technical university, Lublin, Poland

The effect of the annealing on the phase and structure state, surface morphology, mechanical properties of the high-speed steel AISI T1 treated by compressive nitrogen plasma flow was investigated in this work. It was found that the combined influence of the compressive plasma flow and annealing allows to increase the microhardness in the surface layer up to 12.5 GPa. This value is 1.4 times greater than the value of microhardness achieved by standard thermal treatment.

PECULIARITIES OF CONDUCTION Al_2O_3 IRRADIATED WITH TITANIUM IONS IN OXYGEN-CONTAINED MEDIUM

A.V.Kabyshev, F.V.Konusov, N.V.Krivosheeva

High Voltage Research Institute, 634050, Tomsk, Lenin av., 2a, Russia, phone: (3822) 423870, E-mail: kabyshev@hvd.tpu.ru

Ion-heat modification allow to adjust the surface conductivity of inorganic dielectrics from $\sigma=10^{-13}$ S to 10^4 S. The surface electrophysical, photoelectrical and optical properties are stable after annealing in vacuum and in rare gases but they are change significantly after heating in the oxygen-contained mediums owing to interaction between the induced defects, complexes on it base and atmospheric oxygen. Energetic and kinetic characteristics of conduction, photoconduction and the transport charge mechanisms and its stability in different mediums after irradiation of the polycrystalline alumina with titanium ions ($\Phi=10^{17}$ cm⁻², $E_i=100$ keV) and subsequent annealing in vacuum and in air ($P=1\cdot 10^5$ Pa, $T_{an}=300\text{-}2000$ K) were investigated. The influence of annealing conditions on dominating charge carriers type and on Fermi level position and on character of the electronic transitions between the states localized within the forbidden band and allowed bands were established. Processes of accumulation the substitutional defects concentration on base implanted ions, its association into clusters $\text{Ti}_{\text{Al}}^{n+} \dots \text{Ti}_{\text{Al}}^{n+}$ having variable charge state, defects type transformation within the impurity-defect complexes and charge exchange between defects levels are determine the time, dose and temperature annealing dependencies of conduction and photoconduction in alumina after irradiation with ions and subsequent annealing in vacuum and in oxygen. Oxygen-contained complexes having the different stability to annealing in vacuum, impurity-defect complexes and the substitutional defect clusters with variable charge state and the stoichiometric composition of compounds which produced by ion-heat modification are determine the stability electro-physical and photoelectrical properties after heating in air.

Introduction

Irradiation of inorganic dielectrics with ions and subsequent annealing creates a new unequilibrium state, distinguished on structure and properties from initial state. Modification of the surface conductivity $\sigma=10^{-15}$ to 10^4 S was caused by a new conductive phases formation, crystallites grinding, introduction the induced defects (ID), formation complexes with participation of the ID and implanted elements [1]. Coagulation of implanted metallic elements into clusters, phases formation on the base implanted ions and matrix atoms are observed after annealing in reducing atmosphere or in vacuum [2-4]. Impurity-vacancy complexes (IVC) and substitution defects in cation sublattice and its clusters have the dominate effect on transport charge changes [1]. The semi-conductive layer parameters are stable to heating in vacuum or rare gas but they change in oxygen-contained medium owing to interaction by electron exchange between ID and oxygen and formation oxygen-contained complexes (OCC). Besides, annealing in oxygen-contained medium forms layers of a recrystallization of solid solutions on base the oxides of elements obtained high substitutional degree to lattice cations [1,2-4].

Purpose of this work is investigation the energetic and kinetic characteristics of σ , photoconduction σ_{hv} in polycrystalline alumina (polycor) irradiated with titanium ions (fluences $\Phi=10^{17}$ cm⁻², $E_i=100$ keV) until and after annealing in vacuum and in air ($P=1\cdot 10^5$ Pa, $T_{an}=300\text{-}2000$ K), determination annealing effect on stability of properties and transport charge mechanisms too.

Result and discussion

The near surface layers of materials after ions implantation may to consider as disordered solid solution with the high defects concentration $N>10^{19}$ cm⁻³. The portion of lattice cations replaced by incorporated titanium ions in alumina irradiated with Ti^{n+} was achieved to 0.9 [2]. The strong chemical interaction between titanium, oxygen and aluminium atoms was observed for $\text{Ti-Al}_2\text{O}_3$ system as were showed

investigations of electronic structure and chemical reactions [3]. The defects accumulation and chemical interaction Ti^{n+} with matrix atoms case growth conduction to $\sigma=10^9\text{-}10^6$ S in polycor irradiated at fluences $\Phi=10^{16}\text{-}10^{17}$ $\text{Ti}^{n+}/\text{cm}^2$ [1].

Annealing in vacuum ($T_{an}=300\text{-}2000$ K) stipulates conduction growth to $\sigma=10^4\text{-}10^3$ S [1]. Time exposition at constant temperature cases stabilization of its changes (fig.1). Annealing at 1400-1700 K changes not only σ value but transport charge mechanism too: at heating until 800-900 K dependency $\sigma(T)$ have positive sign of temperature conduction coefficient, i.e. σ decrease with temperature growth (fig.2). The such behavior $\sigma(T)$ is peculiar to a metals. However distinction σ values from ones proper to metals, existing interval where σ grow at $T\geq 900$ K and high density of deep localized states (LS) having energy

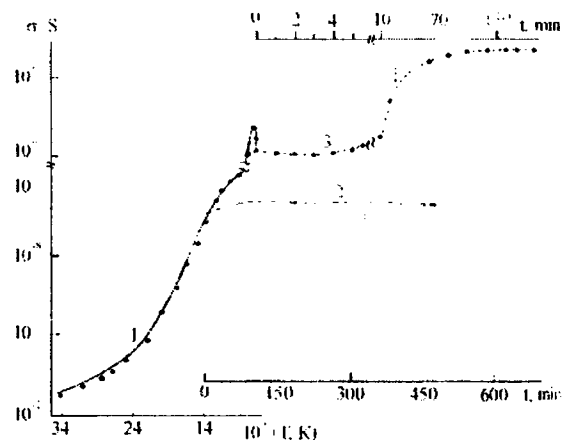


Fig.1. Dependencies the conduction of polycor irradiated with titanium ions ($\Phi=10^{17}$ cm⁻²) from temperature (1) and time (2, 3): 2 – 720 K, 3 – 1450 K. Measurements were carried out in vacuum.

$\epsilon>1.5$ eV [1,4] indicates that $\sigma(T)$ changes are stipulated by electron redistribution between levels with energies 0.05-0.3 eV, 0.3-1.0 eV and more deep LS with $\epsilon>1.0$ eV. Second reason of difference of behav-

ior $\sigma(T)$ and existing the different transport charge mechanisms, observed in Al_2O_3 after vacuum annealing at 720 K (fig.2, curve 1) and at 1450 K (curve 2), is the dominate charge carriers change p \rightarrow n [1]. Carriers sign was determined from temperature dependencies of photo- and thermal stimulated currents and from thermal depolarization currents.

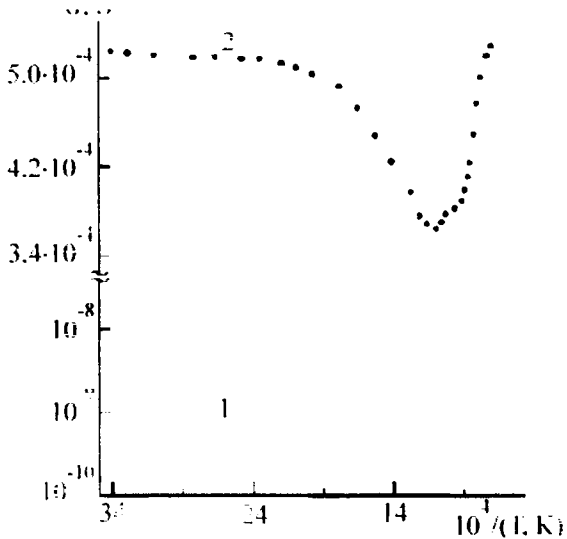


Fig.2. Dependencies conduction from temperature in polycr irradiated with titanium ions ($\Phi=10^{17} \text{ cm}^{-2}$) after annealing in vacuum at 720 K during 10 hours (1) and at 1450 K during 3 hours (2). Measurements carried out in vacuum.

Properties change was caused generally by accumulation donor levels with energies 1.4-3.8 eV unified into subband. Defining effect belong to states localized at $\epsilon=1.6-3.0$ eV. Its levels were identified as IVC on base substitutional defects Ti_{Al}^{n+} and interstitials $(Ti)^{0...2+}$ having variable charge state [1]. Significant contribution to properties are input the ID local levels [1,4,5]. Its stability to annealing $T_{an}=1300$ K determines exponential growth $\sigma(T)$ (fig.2) and insignificant change $\sigma(t)$ at constant temperature (fig.1). The hopping transitions between the donor levels 1.5-3.7 eV are added by activation transport of n-type with participation of ID donor levels 0.1-1.0 eV.

Dissociation of IVC and clusters contained Ti_{Al}^{n+} , charge exchange $Ti_{Al}^{4+} \rightarrow Ti_{Al}^{3+}$ owing to annealing at $T_{an}=1000-1300$ K promotes accumulation concentration ID in clusters $Ti_{Al}^{3+} \dots Ti_{Al}^{3+}$ ($N_i > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Properties unstability answering these centers was connected with effect on clusters levels population from IVC on base of anion and cation vacancies $V_{O,Al}$ [4]. Conduction drop at $T_{an}=1300-1500$ K [1] correlates with electronic density redistribution between subband donors levels $\epsilon=2.1-3.6$ eV, iD clusters levels 1.5-2.2 eV [1] and F^+ -center levels 4.6-5.4 eV [4,5]. Last may to play essential role as deep trapping centers for nonequilibrium charge carriers.

Accumulation of ID states in region $\epsilon=1.5-4.0$ eV at $T_{an}=1350-1650$ K was caused charge exchange $Ti_{Al}^{3+} \rightarrow Ti_{Al}^{4+}$ and accumulation the stable donor-acceptor pairs $Ti_{Al}^{3+} \dots Ti_{Al}^{4+}$ with $N_i=3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Correlation between $\sigma(\Phi, T_{an}, T)$ and optical parameters changes do not exclude effect on transport charge from acceptor states $\epsilon=1.5-4.0$ eV. Metallic character

of conduction temperature dependency $\sigma(T)$ (fig.2, curve 2), unstability of the time dependence $\sigma(t)$ (fig.1, curve 3) and dominance the p-type of σ_{hv} are indicate on presence in modifying layers the mechanisms alternative to basic-hopping mechanism realized with donor states 1.4-3.8 eV generated by clusters $Ti_{Al}^{n+} \dots Ti_{Al}^{n+}$ and activation holes transport accomplished with ID acceptor levels $\epsilon=0.1-1.0$ eV.

Complexes formed after irradiation and vacuum annealing dissociate into more simple defects as a result of the electronic and ionic reactions between induced defects and oxygen after annealing in oxygen. Charge state of ID united into clusters was changed likely to [6]. Oxygen-contained complexes on base defects and oxygen adsorbed in modified layer are form. These complexes have the different effect on optical and electrophysical characteristics. As consequence of accumulation concentration of oxygen-contained complexes the localized states continuously distributed on energy were converted into set of strongly localized donor and acceptor monoenergetic levels belonging to single defects [1,4,6]. These levels reveal itself in the manner of local bands of the absorption [4], luminescence [6] and photosensitivity. Intensity of electronic transitions from valence band to monoenergetic acceptor levels is increases. Also, the partial recovering electronic structure of pristine alumina occurs likely to [4]. Analysis of optical and photo-, thermally stimulated currents (dominance of p-type conduction, $\alpha_s \approx 10^{-5}$ S), as well as parameters of levels with activation energies 0.1-1.2 eV of conduction and photoconduction, devastated in temperature interval $T=300-650$ K, have shown that under total concentration of oxygen-contained complexes $N_i > 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ the Fermi level is shifted to valence band. Most effective property changes were subjected the parameters of donor states with energies $\epsilon=0.1-4.0$ eV. Stability of $\sigma(T, t)$ behavior depend on redistribution the carriers population between states localized in band gap, change defects type, recharge its states and change of interaction within impurity-vacancy complexes.

Semiconductive near surface layer formed after vacuum annealing at $T_{an} \leq 1300$ K is stable to heating in air. It possesses weak dependency of conduction from pressure (fig.3, curve 1). The transport charge at temperatures $T=300-700$ K is condition by iVC on base $Ti_{Al}^{2,3+}$ and/or $(Ti)^{0...2+}$. Photoconduction, connected with donor levels 2.1-2.4 eV belong to single Ti_{Al}^{3+} , is minor changed. Conduction decrease at conservation activation energies was stipulated by reducing of its defects concentration after heating to more high T and after annealing in air at $T_{an} \geq 700$ K.

The defects clusters $Ti_{Al}^{3+} \dots Ti_{Al}^{4+}$ and defects Ti_{Al}^{4+} formed in modified layer after annealing in vacuum at 1450-1650 K are change their charge state $Ti_{Al}^{3+} \dots Ti_{Al}^{4+} \rightarrow Ti_{Al}^{3+} \dots Ti_{Al}^{2+}$ by heating in air above 700 K as result of electronic exchange between its localized states and oxygen. Redistributions of electrons density between its LS case decrease $\sigma(T_{an})$ (fig.3, curves 2, 2', 2''). In this connection $\sigma(T)$ depend on gas pressure (fig.4, curves 1, 1' and 2, 2') and ionizing influence too (fig.4, curves 3, 3'). Analysis the dependencies $\sigma, \sigma_{hv}(T_{an}, T, P)$ allowed us to deduce that there are exist at least two stages of change charge carriers type: from p-type to n-type

and vice versa. Displacement Fermi level to valence band for conduction and photoconduction of p-type ($\sigma < 10^{-12}$ S) is expressed ambiguously in contrast to Fermi level behavior in case of vacuum annealing [1]. Effect the photosensitive donor levels with $\epsilon = 2.1-2.4$ eV, 2.8-3.0 eV on conduction of n-type how was

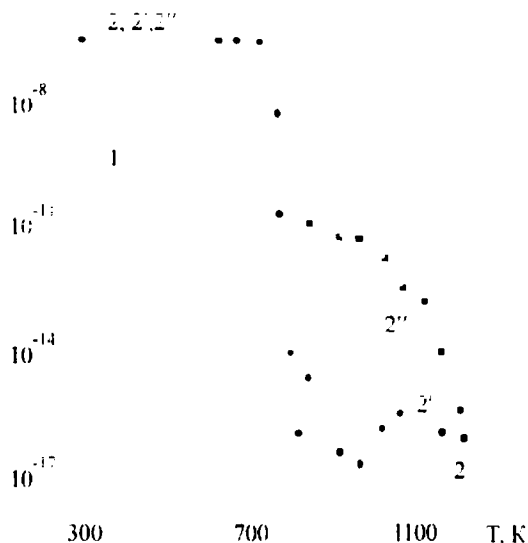


Fig. 3. The annealing in air effect on σ change in polycrystalline alumina ($T=300$ K) after ion-heat modification ($\Phi=10^{17}$ $\text{Ti}^{4+}/\text{cm}^2$, annealing in vacuum at $T_{\text{an}}=720$ K (1) and 1450 K (2, 2', 2'')). Measurements were carried out in vacuum (1, 2) and in air: 1, 2' – first measurement after annealing; 2, 2'' – the second measurement.

showed annealing dependencies of optical localized states parameters were revealed at 800-850 K and 1000-1100 K. These intervals coincide with peaks position on annealing curves of conduction (fig.3). The change of conduction and its energetic characteristics at heating in air (fig.4, curves 1,1') is determined by electrons exchange too between the valence band and shallow weak populated acceptor levels with energy 0.4-0.6 eV, devastated at temperatures $T=330-530$ K. Besides strong influence on $\sigma(T, T_{\text{an}}, P)$ have deep donor levels with $\epsilon > 1.0$ eV, devastated at temperatures $T=500-700$ K, and acceptor levels $\epsilon=0.1-0.4$ eV with low population degree, detrapped at $T=300-400$ K. Population degree acceptor levels $\epsilon=0.08-0.15$ eV decreases when white light illumination ($h\nu=1.5-4.2$ eV) from values $n/N=10^{-10}-10^{-9}$ to $10^{-10}-10^{-14}$ (n - concentration carriers trapped on LS, N - integrate concentration of induced defects with acceptor levels [6]) owing to contribution hopping transport mechanism into photoconduction (fig.4, curve 3) at $T < 500$ K and change carriers type from p- to n- type. It is not inconceivable that gas medium effect on temperature dependencies of conduction and its energetic characteristics (fig.3, 4) are stipulated and change stoichiometric composition of compounds formed on base of implanted titanium ions and lattice atoms. Last is confirmed the restoration of conduction parameters by repeated annealing in vacuum at temperature interval $T_{\text{an}}=1450-1650$ K.

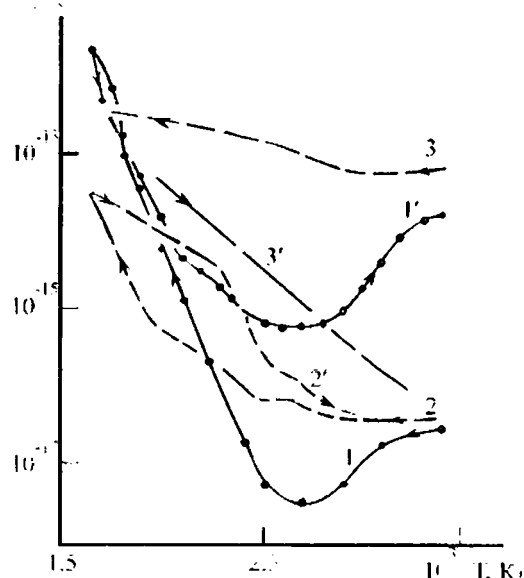


Fig. 4. The medium effects (air (1, 1') and vacuum (2, 2', 3, 3')) and white light irradiation (3, 3') on temperature dependency conduction of polycrystalline alumina after ion-heat modification ($\Phi=10^{17}$ $\text{Ti}^{4+}/\text{cm}^2$, annealing in vacuum at $T_{\text{an}}=1450$ K) and additional treatment in air at $T_{\text{an}}=970$ K. Conduction was measured by temperature increasing (1-3) and decreasing (1'-3').

Conclusion

Accumulation concentration of substitutional defects $\text{Ti}_{\text{Al}}^{4+}$ and its clusters $\text{Ti}_{\text{Al}}^{4+} \dots \text{Ti}_{\text{Al}}^{4+}$, transformation induced defects from one to other type, charge exchange of defects $\text{Ti}_{\text{Al}}^{4+}$ by the vacuum annealing are determine the optical, thermal and temporary characteristics of conduction in polycrystalline alumina, irradiated with titanium ions. Air annealing effect on conduction and photoconduction parameters, its stability in irradiated polycrystalline alumina are dependence from vacuum annealing conditions and determine by accumulation concentration of the oxygen-contained complexes and single defects with different stability, the charge exchange of induced defects clusters and impurity-vacancy complexes. Besides, energetic and kinetic characteristics of conduction and photoconduction are stipulated by changes the stoichiometric composition of compounds produced by ion-heat modification.

References

1. Kabyshev A.V., Konusov F.V. // Advanced material (in Russian). - 2002. - No 1. - P.25.
2. McHargue C.J., Sklad P.S., White C.W. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.. - 1990. - V.B46. No.1-4. -P.79.
3. Ohuchi Fumio S., Masanori Kohyama // J. Amer. Ceram. Soc.. - 1991.-V.74, No.6.- P.1163.
4. Marques C., Alves E., McHargue C., e a // Nucl. Instrum. Meth. Phys.Res.. - 2002.- V. B191. - P. 644.
5. Evans B.D. // J.Nucl.Mater.. - 1995.- Vi.219. - P.202.
6. Kabyshev A.V., Konusov F.V., Lopatin V.V. // Surface Investigation. - 2001. - V.16. - P.723.

MODIFICATION OF ELECTRON-TRANSPORT AND MAGNETIC PROPERTIES OF POLYMERS BY MAGNETIC IONS IMPLANTATION

M.G.Lukashevich¹⁾, A.Labarta²⁾, X.Battle²⁾

¹⁾Belarus State University, F. Skorina av. 4, 220050 Minsk, Belarus

e-mail: lukashevich@bsu.by

²⁾Universitat de Barcelona, av. Diagonal 647, 08028 Barcelona, Catalonia, Spain

e-mail: amilcar@ffn.ub.es, e-mail: xavier@ffn.ub.es

Magnetic properties of polyimide and polyethyleneterephthalate implanted correspondingly by cobalt and iron ions with fluences $2.5 \cdot 10^{16} - 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ and energy 40 keV have been investigated in the temperature range 2 – 300 K. No ferromagnetic properties was observed in polyimide films while implanted by ions of iron polyethyleneterephthalate films show gradually increase magnetization with fluence increasing. The zero-field-cooled and field cooled processes have been measured at low field and they all show nucleation and agglomeration of magnetic particles in polymer matrix. The ZFC curves display a broadening peak with fluence increasing. The dependence on temperature of the macroscopic magnetic parameters has been analysed. Magnetic hysteresis loops measured in plane and out of plane direction of magnetic field, as well as comparison atomic and magnetic force microscope images shown that the domains magnetization direction of implanted films are in plane.

Introduction

Ion implantation into polymers is one of the effective methods of the modification of their electro-physical properties in particular electron-transport and magnetic. Generally speaking, an increase of conductance in the ion-implanted polymers is due to radiation-induced carbonisation, formation of carbon-rich clusters with conjugated bonds and sp^2 hybridisation as well as formation of metallic nanoparticles into implanted layer. In case implantation of magnetic ions it can leads to drastic change of magnetic properties from diamagnetic to ferromagnetic via superparamagnetic behaviour of formed nanoparticles in a wide temperature range. Nanostructured solids containing ferromagnetic nanoparticles dispersed in insulating or conducting matrixes are one of the most interesting nanosystems from both fundamental and applied point of view, since they show a number of anomalous/or enhanced properties [1]. That is why this research is an extremely hot subject in materials science nowadays.

Electron-transport properties of these samples have been investigated earlier [2,3] were insulator to metal transition through the processis of weak localization was observed. In spite of there are some magnetoresonance study of the polymers implanted with magnetic ions [4,5] the static magnetic properties of implanted polymers are poorly studied so far [6]. In this paper we are concentrated on a static magnetic properties of polymers films implanted with magnetic ions of transition metals.

Experimental

The samples used in this study were 40 μm thick films of polyimide ($\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$) and polyethyleneterephthalate ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$) implanted by 40 keV ions of cobalt and iron correspondingly at current density 4 - 12 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ with fluences of $2.5 \cdot 10^{16} - 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ in a residual vacuum of 10^5 Torr. Magnetization measurement were carried out with an SQUID magnetometer in the temperature range 2 – 300 K and magnetic fields up to 5 T. The zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) processes were measured at low field (10 mT), as well as isothermal magnetization curves were measured up to 5 T in the same temperature range.

Results and discussion

In Fig. 1 (a – c) we display the ZFC and FC magnetization data for three samples implanted with different fluenses. For the low fluence ZFC curve Fig. 1 (a) have relatively narrow peak at $T_m \approx 25$ K indicating that the magnetic moment of formed magnetic clusters is blocked along easy magnetization direction. The increasing of the fluence leads to the broadening of the ZFC peak and its shifting to higher temperature Fig. 1 (b), reflecting grow of magnetic particles. It can be see that the FC curves are almost flat at low temperatures. That means that the concentration of magnetic particles is high enough to keep ferromagnetic correlation.

At highest fluence Fig. 1 (c) the ZFC – FC curves display ferromagnetic-like behaviour up to room temperature. ZFC curve has peak at $T_m \sim 13$ K because of a small clusters and increases steadily with temperature as the random distribution of magnetic moments is progressively aligned along the field direction. FC curves at low temperatures for weak (10 mT) and strong (5 T) magnetic field show rapid increase and decrease due to blocked small magnetic particles.

It should be note that the temperature of magnetic irreversibility where ZFC and FC curves split T_{ir} is close to T_m for low fluence only. For high fluence it is much larger than T_m and reaches room temperature and higher, which is typical for the magnetic systems with a broad particle size distribution or strong magnetic interactions [7].

Fluence dependence of magnetization at $T = 2$ K for ZFC and FC processes is shown in Fig. 2. It can be see that slope of this dependences changes at fluence $7.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, reflecting formation of long-range magnetic interaction in the implanted films. It should be note that for fluence $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ZFC curve is temperature independent in the temperature range 125 – 300 K and for higher fluences in this temperature range magnetization increases with increasing temperature, which is in agreement with formation of infinite magnetic cluster in polymer matrix.

The dependence on temperature of the coercive field H_c for the sample being ferromagnetic in a whole temperature range (fluence $1.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) and for sample showing transition from ferromagnetic to

superparamagnetic state at blocking temperature $T_b \approx 35$ K (fluence $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) is shown in Fig. 3. As it was expected for ferromagnetic sample this dependence quite different from which is predicted for noninteracting ferromagnetically ordered particles

$$H_C = H_C(0)(1 - AT^k) \quad (1)$$

where $H_C(0)$ is the coercive field at $T = 0$ K, and A is constant.

According [8,9] exponent $k = 0.5$ and $k = 0.77$ for assemblies of aligned and randomly oriented particles, correspondingly. Both approaches have a similar agreements with experimental results and they are followed only at low temperatures ($T < 10$ K), since Eq. (1) is correct when most of the particles are blocked. It can be see too that the coercive field at $T = 2$ K decrease as fluence increase (see Fig. 3), since agglomeration of nanoparticles leads to its multidomain structure formation.

We also analysed the temperature dependence of the saturation magnetization which was measured at $B = 1$ T, suggesting that it can be describe by T^α law within corresponding to each samples temperature range. It was found that the best linear fit of the data reach with gradually increasing exponent from $\alpha = 1.22$ to $\alpha = 1.47$ with fluence increasing, reflecting gradual forming three-dimensional continuous magnetic film having $\alpha = 1.5$ [10].

Comparing atomic and magnetic force microscope images we can conclude that the direction of domain magnetization for the ferromagnetic at room temperature sample is in plane of the implanted film. This is in agreement with magnetic hysteresis loops measurements when magnetic field is in plane and out of plane of the film. No difference of magnetic hysteresis loops for in and out of plane geometry was observed except in plane coercive field $B_C = 300$ Oe was 1.5 times higher than in plane geometry. Magnetic hysteresis loops for both geometries at 2K is shown in Fig. 4.

Conclusions

In conclusion, we have showed that in the contrary of polyimide films implanted by cobalt ions polyethyleneterephthalate films implanted by 40 keV ions of iron with fluences of $2.5 \cdot 10^{16}$ - $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ display gradual change of magnetic properties from diamagnetic to ferromagnetic at room temperature via superparamagnetic state, which originates from nucleation and grown magnetic particles, finally at highest fluence forming discontinuous labyrinth-like magnetic structure in polymer film. Initial direction of magnetization of the structure is in plane and coercive field changes from 300 to 100 Oe in the temperature range 2 - 300 K.

Acknowledgments

We are grateful to our colleagues from Kazan Physical-Technical Institute, Russia R.I. Khaibullin, V.V. Bazarov for the implantation of polymers films by magnetic ions and fruitful discussion. One of the authors (M.G.L.) acknowledges the Generalitat of Catalonia for the support through the project 2004PIV1 42 and the Department of Fonamental Physics University de Barcelona for hospitality.

References

1. *Batlle X., Labarta A.* // J. Phys. D:Appl. Phys. – 2002. – V.35. – P.R15.
2. *Лукашевич М.Г., Попок В.Н., Оджеев В.Б. и др.* // Доклады НАНБ. – 2004. – Т. 48, № 4. – С. 42.
3. *Popok V., Lukashovich M., Lukashevich S., et al.* // Surf. Sci. – 2004. – V. 566–568. – P.327.
4. *Khaibulin R.I., Zhikharev V.A., Osin Yu.N. et al.* // Nukl. Instrum. Meth. – 2000. – V. B 166-167. – P.897.
5. *Rameev B., Okay C., Yildizm F., Khaibulin R.I. et al.* // J. Magnet. Magn. Mater. – 2004. – V.278. – P.164.
6. *Popok V.* // Surface Science Research. Ed. Ch. P. Norris. New York, 2005.
7. *Dormann J.L., Fiorabini D., Tronc E.* // Adv. Chem. Phys. – 1997. – V- 98. – P.293.
8. *Bean C.P., Livingstong J.D.* // J.Appl. Phys. -1959. – V. 30. – P.120S.
9. *Pheiffer H., Schuppel W.* // Phys. Status Solidi. // 1990. – V. A119. – P.259.
10. *Kittel C.* Introduction to Solid State Physics. New York, 1976. 608 p.

SIMULATION OF ARSENIC DIFFUSION DURING RAPID THERMAL ANNEALING OF SILICON LAYERS DOPED WITH LOW-ENERGY HIGH-DOSE ION IMPLANTATION

O.I.Velichko¹⁾, A.M.Mironov²⁾, V.A.Tsurko³⁾, G.M.Zayats³⁾

¹⁾Belarusian State University on Informatics and Radioelectronics, 6 P. Brovka Street, Minsk, Belarus 220013; e-mail: oleg_velichko@lycos.com

Institute of Applied Physics Problems, Belarusian State University, 7. Kurchatov Street, Minsk, Belarus 220064; e-mail: MironovA@bsu.by

³⁾Institute of Mathematics, Academy of Sciences of Belarus, 11 Surganova Street, Minsk 220072, Belarus; e-mail: vtsurko@im.bas-net.by

The model of transient enhanced diffusion of ion-implanted As is formulated and the finite-difference method for numerical solution of the system of equations obtained is developed. The nonuniform distribution of point defects near the interface and more accurate description of arsenic clustering are simultaneously taking into account. Simulation of As diffusion during rapid annealing gives a reasonable agreement with the experimental data.

Introduction

As the lateral dimensions of modern integrated circuits are scaled down to the submicrometer range, the need for accurate models of silicon doping is increased. The well-known and widely used models of transient enhanced diffusion during rapid thermal annealing of semiconductor substrates very often lead to the results that disagree with the experimental data for low-energy high-dose ion implantation. The difference is mainly due to using inadequate clustering models for describing high concentration dopant diffusion [1] and due to the influence of interfaces on the distributions of defects [2].

In this paper the model of transient enhanced diffusion of ion-implanted arsenic simultaneously taking into account the nonuniform distribution of point defects near the interface and more accurate consideration of arsenic clustering is presented. To solve the system of diffusion equations obtained, a numerical algorithm was formulated and a code was developed. Simulation of the diffusion of ion-implanted arsenic in the vicinity of the surface agrees well with the experimental data of [3].

Model

It is suggested that arsenic diffusion occurs due formation, migration, and dissociation of the pairs "As⁺D^r", where As⁺ and D^r are the substitutionally dissolved arsenic atom and intrinsic point defect, respectively [4]. A thermodynamic approach based on the local equilibrium between the substitutionally dissolved arsenic, point defects and the pairs leads to the following system of diffusion equations:

Equation of diffusion of dopant atoms

$$\frac{\partial C^I}{\partial t} = \sum_{k=1}^p \frac{\partial}{\partial x_k} D \left[\frac{\partial(C\bar{C})}{\partial x} + \frac{\bar{C}C}{\chi} \frac{\partial \chi}{\partial x_k} \right], \quad (1)$$

Equation of diffusion-drift-reaction of point defects [5]

$$\sum_{k=1}^p \frac{\partial}{\partial x_k} \left[d^C \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_k} - \frac{v}{d_i} \bar{C} \right] - \frac{k^C C}{l_i^x{}^2} + \frac{\bar{C}g}{l_i^r{}^2} = 0. \quad (2)$$

Here

$$\begin{aligned} C^I &= C + C^{AC}, \\ D &= D_i D^C(\chi), \\ C &= C - C_i^*, \quad d^C(\chi) = d(\chi) d_i, \\ D^C(\chi) &= \frac{1 + \beta_1 \chi + \beta_2 \chi^2}{1 + \beta_1 + \beta_2}, \\ D_i &= D_i^* + D_i^1 + D_i^2, \\ \beta_k &= \frac{D_i^k}{D}. \end{aligned}$$

where C and C^{AC} are the concentrations of substitutionally dissolved arsenic atoms and dopant atoms incorporated into clusters, respectively, $D = D(\chi)$ and D_i are the effective and intrinsic diffusivities of arsenic, respectively; D_i^x , D_i^1 , and D_i^2 are the partial diffusion coefficients due to interactions of the dopant atoms with the neutral, singly, and doubly charged defects, respectively; χ is the concentration of electrons normalized to the intrinsic carrier concentration n_i ; C^x is the concentration of point defects in the neutral charge state; C_i^x is the equilibrium concentration of neutral point defects in the bulk of the semiconductor; $d = d(\chi)$ and d_i are the effective and intrinsic diffusivities of point defects governing the arsenic diffusion; $k^C = k^C(\chi)$ and l_i^x are the effective absorption coefficient and average migration length of point defects, respectively; v is the effective drift velocity of mobile defects due to elastic stress; $\bar{C}g$ is the effective generation rate of point defects normalized to the rate of equilibrium thermal generation [5].

To calculate concentration of clustered arsenic atoms C^{AC} , a new model of clustering [1] is used. It was shown in [1] that assumption of the formation

of doubly negatively charged clusters $(VAs_2)^{-}$ which incorporated two arsenic atoms led to a better fit to the experimental data. Then the concentration of clustered arsenic atoms can be obtained from the following expression:

$$C^{AC} = KC_p \chi^4 C^2,$$

where K is the characteristic parameter of clustering; C_p is the normalized concentration of the defects participating in cluster formation. To calculate χ , a condition of local charge neutrality can be used:

$$\chi = n/n_i = \frac{C - C^{AC} - C^B + \sqrt{(C - C^{AC} - C^B)^2 + 4n_i^2}}{2n_i},$$

where C^B is the summarized concentration of acceptors.

Numerical method

Let us define the mesh $\omega_\tau = \{t_j = j \cdot \tau, j = 0, 1, \dots, j_0, j_0 \tau = t_0\}$ in the domain $[0 \leq t \leq t_0]$ and the mesh $\omega_h = \{x_1^{(i)} = x_{i_1} = i_1 h_1, i_1 = 0, 1, \dots, N_1, h_1 N_1 = l_1, x_2^{(i_2)} = x_{i_2} = i_2 h_2, i_2 = 0, 1, \dots, N_2, h_2 N_2 = l_2\}$ in the space domain G .

To find the approximate solution of the system of equations (1) and (2) on the mesh $\omega_\tau \times \omega_h$, the finite-difference method [6] is used. Following [6], we approximate Eqs. (1) and (2) by the system of nonlinear algebraic equations

$$(y + Kz^4 y^2)_i \Big|_{i_1, i_2} =$$

$$= \sum_{k=1}^p \left(a_k(z) \bar{y}_{\bar{x}_k} + \frac{\bar{y}}{z} \bar{z}_{\bar{x}_k} \right)_{x_k} \Big|_{i_1, i_2}, \quad p = 1, 2, \quad (3)$$

$$j = 1, 2, \dots, j_0, i_1 = 1, 2, \dots, N_1 - 1, i_2 = 1, 2, \dots, N_2 - 1,$$

$$z = \frac{1}{2n_i} (y - Kz^4 y^2 - N^B + \sqrt{(y - Kz^4 y^2 - N^B)^2 + 4n_i^2}) \Big|_{i_1, i_2}, \quad (4)$$

$$j = 0, 1, \dots, j_0, i_1 = 0, 1, \dots, N_1, i_2 = 0, 1, \dots, N_2,$$

$$\sum_{k=1}^p \bar{y}_{x_k} + b_1 \bar{y}_{x_k} + b_2 \bar{y} + b_3 \Big|_{i_1, i_2} = 0, \quad (5)$$

$$i_1 = 1, 2, \dots, N_1 - 1, i_2 = 1, 2, \dots, N_2 - 1.$$

Here z is the approximate value of χ ; $y = \bar{y} \cdot v$; \bar{y} and v are the approximate values of \bar{C} and C , respectively. Let us

$$\begin{aligned} a_1(z(x_{i_1}, x_{i_1}, t_j)) &= \\ &= \frac{1}{2} (D(z(x_{i_1}, x_{i_1}, t_j)) + D(z(x_{i_1-1}, x_{i_1}, t_j))) \\ i_1 = 1, 2, \dots, N_1, i_2 = 1, 2, \dots, N_2, j = 1, 2, \dots, j_0, \\ a_2(z(x_{i_1}, x_{i_1}, t_j)) &= \\ &= \frac{1}{2} (D(z(x_{i_1}, x_{i_1}, t_j)) + D(z(x_{i_1}, x_{i_1-1}, t_j))) \\ i_1 = 1, 2, \dots, N_1, i_2 = 1, 2, \dots, N_2, j = 1, 2, \dots, j_0. \end{aligned}$$

In Eqs. (3), (4), and (5) we used the well-known designations [6] for a difference approximation of the derivatives. To obtain a numerical solution, corresponding boundary conditions are to be added to the algebraic system (3), (4), and (5). For example, we used reflection boundary conditions in the calculations presented below. The solution of Eq. (3) is obtained by the direct scalar sweep method for the case of $p = 1$ and direct matrix sweep method for $p = 2$ (see, for example [7]).

The initial values for the mesh functions y and z were obtained from the values of calculated or measured arsenic distribution after ion implantation.

Using the obtained values of \bar{y} , we find the values of y and z from the system of equations (3) and (4) by the method of iterations.

Results of simulation

The calculated profiles of total As concentration and concentration of substitutionally dissolved arsenic atoms after annealing are presented in Fig. 1. The calculated time-average distribution of point defects in the neutral charge state during annealing is also presented. For comparison with the experimental data, the diffusion process investigated in [3] was simulated. In [3], (100)-oriented, p-type silicon substrates of 15 Ω -cm nominal resistivity were heavily implanted with As at 35 keV to a dose of 5×10^{15} ions/cm² in a random direction. The annealing was carried out at a temperature of 1030 °C for 5 sec in a nitrogen atmosphere. The arsenic concentration profile after annealing was measured by secondary ion mass spectrometry and presented in Fig. 1 by circles.

It can be seen from Fig. 1 that the calculated profile of the total As concentration agrees well with the experimental data, including the near surface region. Consequently, the proposed model allows simulation of high concentration transient enhanced diffusion of As implanted in Si, although this transport process differs substantially from the diffusion processes

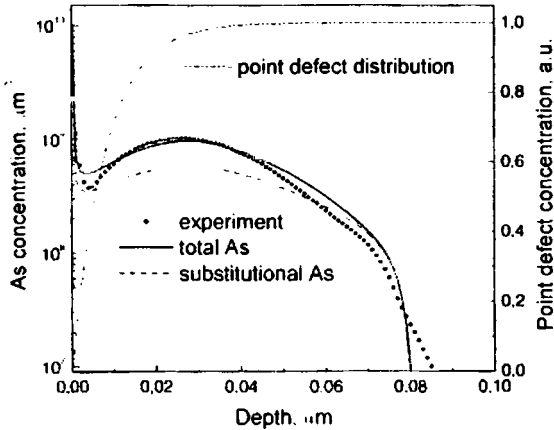


Fig. 1: Calculated As profiles after annealing of the ion-implanted layer. The time-average profile of point defects during annealing is presented by the dash-dotted line. Experimental data are taken from [3].

described by Fick's second law.

We use the following values of the parameters that describe diffusion of the dopant atoms and point defects: $D_i \bar{C}_m = 1.0 \times 10^{-6} \mu\text{m}^2/\text{sec}$; $n_s = 1.04 \times 10^7 \mu\text{m}^{-3}$; $\beta_1 = 3.67$; $\rho_s = 0.34$; $k^{AC} = 3.4 \times 10^{-15} \mu\text{m}^3$; $\bar{C}_s \bar{C}_m = 0.002$; $\tau_s = 0.008 \mu\text{m}$. Here \bar{C}_s and \bar{C}_m are the time averaged values of the relative defect concentration on the surface and beyond the doped layer, respectively. The values of the equilibrium arsenic diffusivity at 1030 °C known from the literature lie in the range $D_i = 3.98 \times 10^{-7} - 8.59 \times 10^{-7} \mu\text{m}^2/\text{sec}$. It means that the dopant diffusion is approximately enhanced from 2.5 to 1.16 times due to

the nonequilibrium point defects C_{\dots} . It is important to note that nonuniform distribution of point defects plays the main role in the "uphill" diffusion of arsenic atoms near the surface of the semiconductor and formation of distinct local maximum of the dopant concentration during annealing.

Conclusions

A model of high concentration transient enhanced diffusion of As implanted into Si has been developed. The model takes into account the non-uniform distribution of point defects near the interface and provides more accurate consideration of arsenic clustering. These features make it possible to use the model for simulating As diffusion during rapid thermal annealing of the layers doped low-energy high-dose ion implantation. The results of numerical calculations of As redistribution during thermal annealing agree well with the experimental data, which confirms the adequacy of the model proposed.

References

1. Komarov F. F., Velichko O. I., Dobrushkin V. A., Mironov A. M. Mechanisms of arsenic clustering in silicon (to be published).
2. Lamrani Y. et al. // Nuclear Instrum. and Meth. in Phys. Res. – 2004. – V. B216. – P.281.
3. Solmi S. et al. // J. Appl. Phys. – 2003. – V.94. P.4950.
4. Velichko O. I., Dobrushkin V. A., and Tsurko V. A. // Proc. of the Fifth Int. Conf. "Interaction of Radiation with Solids", October 6-9, 2003, Minsk, Belarus, P.226.
5. Velichko O.I., Fedotov A.K. // Mat. Sci. and Eng. B. – 2003. - V. B99. P.567.
6. Samarskii A.A. The Theory of Difference Schemes, Marcel Dekker, 2001.
7. Samarskii A.A. and Nikolaev E. S., Methods for Solution of Mesh Equations, M.: Nauka, 1978.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЙ МОДИФИКАЦИИ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ И СТАЛЕЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА НИХ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

В.В.Аскерко, А.С.Емельяненко, И.Г.Гимро, А.В.Ковязо, А.А.Мищук
Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси, пр. Независимости 70, 220072
Минск, Беларусь, e-mail: askw@imaph.bas-net.by

Исследованы морфологические и структурно-фазовые изменения поверхностного слоя образцов твердого сплава ВК6 и инструментальных сталей Р6М5 и Х12М в результате воздействия на них компрессионными плазменными потоками длительностью ~100 мкс и концентрацией $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Измерена микротвердость исходных образцов и образцов, подверженных воздействию азотной плазмы. Проведены калориметрические измерения энергии, поглощенной поверхностью мишени, в зависимости от условий воздействия компрессионными плазменными потоками на ее поверхность. Установлены зависимости изменения трибологических свойств от энергии, поглощенной поверхностью исследуемых сталей.

Введение

Воздействие высокоэнергетическими компрессионными плазменными потоками на различные материалы приводит к структурно-фазовым и морфологическим изменениям их поверхностных слоев, что открывает новые возможности в получении материалов с заданными свойствами.

Целью данной работы было проведение исследований по выявлению возможностей модификации поверхностных свойств инструментальных сталей Р6М5 и Х12М и твердого сплава ВК6 при воздействии на них компрессионными плазменными потоками, генерируемыми магнитоплазменным компрессором (МПК), а также исследование поверхностных свойств обработанных материалов.

Методика эксперимента

МПК работал в режиме "остаточного газа" в атмосфере азота. Основные параметры плазменных потоков следующие: длительность разряда ~100 мкс, концентрация и температура электронов плазмы составляют соответственно $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и 2 – 3 эВ, скорость плазменного потока – $5 \times 10^6 \text{ см/с}$. [1-3]. Количество импульсов воздействия в процессе обработки варьировалось от 1 до 5 для сталей и от 1 до 10 для сплава ВК6.

Фазовый состав поверхностных слоев исследуемых образцов определяли методами рентгеноструктурного анализа при использовании дифрактометра ДРОН-3. Элементный состав изучали с привлечением оже-электронной спектроскопии. Структуру поверхностных слоев исследовали методами растровой электронной спектроскопии. Измерения микротвердости проводились на микротвердомере ПМТ-3.

Были проведены калориметрические исследования энергии, поглощенной поверхностью преграды при расположении мишени на расстояниях 8 – 16 см от среза внутреннего электрода магнитоплазменного компрессора для двух рабочих веществ: азот и водород. При проведении калориметрических исследований магнитоплазменный компрессор работал в режиме "остаточного газа" в атмосфере азота и водорода в диапазоне давлений 133 – 1330 Па. Начальное напряжение разряда изменялось от 2,5 до 4,5 кВ с шагом 500 В.

Зависимость плотности энергии, поглощенной поверхностью преграды, от начального напряжения на конденсаторной батарее представлена на рис.1.

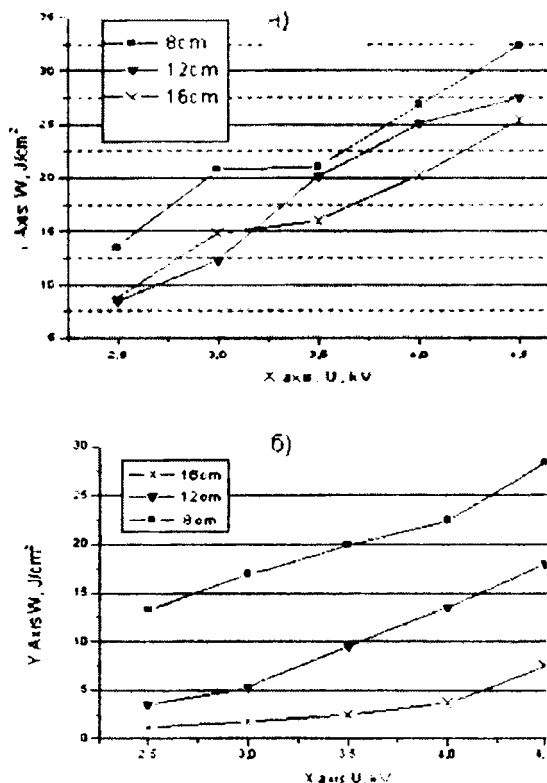


Рис.1. Зависимость плотности энергии, поглощенной поверхностью преграды, от начального напряжения на конденсаторной батарее: а) плазмообразующий газ – водород, б) плазмообразующий газ – азот.

Видно, что в случае водорода значения плотности энергии на поверхности преграды больше, чем при использовании азота, на 25 – 30%. Однако использование азота более эффективно с точки зрения модификации свойств поверхности.

Результаты и обсуждение

В результате воздействия плазменными потоками на стальные мишени происходит оплавление и азотирование поверхности образцов. В модифицированном слое формируется аустенитная фаза и происходит частичное и/или полное растворение упрочняющих карбидов в зависимости от условий воздействия, что приводит к уменьшению микротвердости материала. Концентрация азота на модифицированной поверхности достигает 30 ат.% (рис.2). Высокая концентрация атомов азота в приповерхностной области способствует образованию нитридов и карбонитридов $M_3(C,N)$ и $M(C,N)$. Также происходит легирование мартенсита и аустенита атомами азота. В частности, в стали Р6М5 наблюдается расширение решетки вследствие внедрения в нее атомов азота. В стали X12М происходит практически полное преобразование мартенсита в аустенит [4].

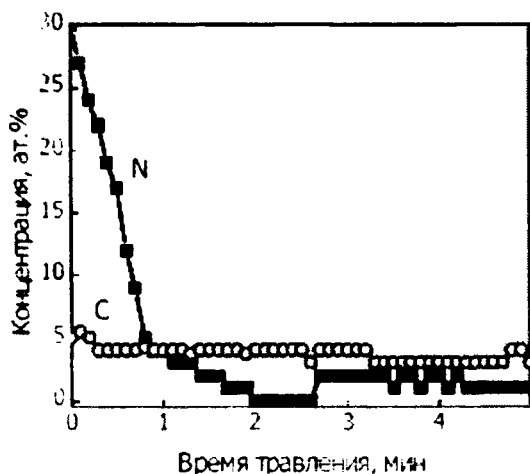


Рис.2. Концентрационные профили азота и углерода в быстрорежущей стали после воздействия на ее поверхность плазменным потоком.

После обработки стальных образцов компрессионными плазменными потоками наблюдается заметное улучшение трибологических свойств их поверхностей (рис.3). Одной из причин увеличения износостойкости поверхности сталей после плазменной обработки может быть возникновение дефектной структуры и остаточных сжимающих напряжений под воздействием ударной волны. Формирование азотистого аустенита увеличивает износостойкость поверхностного слоя.

Воздействие компрессионными потоками на поверхность сплава ВК6 приводит к ее оплавлению и последующему растрескиванию. В поверхностном слое наблюдается значительная сегрегация элементов сплава – углерода и кобальта. В нем присутствует азот в концентрациях, не превышающих 2 ат.%. Рентгеноструктурный анализ выявил формирование фазы W_2C (рис. 4), рост интенсивности дифракционных линий которой сопровождается спадом интенсивности дифракционных линий WC . Воздействие компрессионных плазменных потоков приводит к

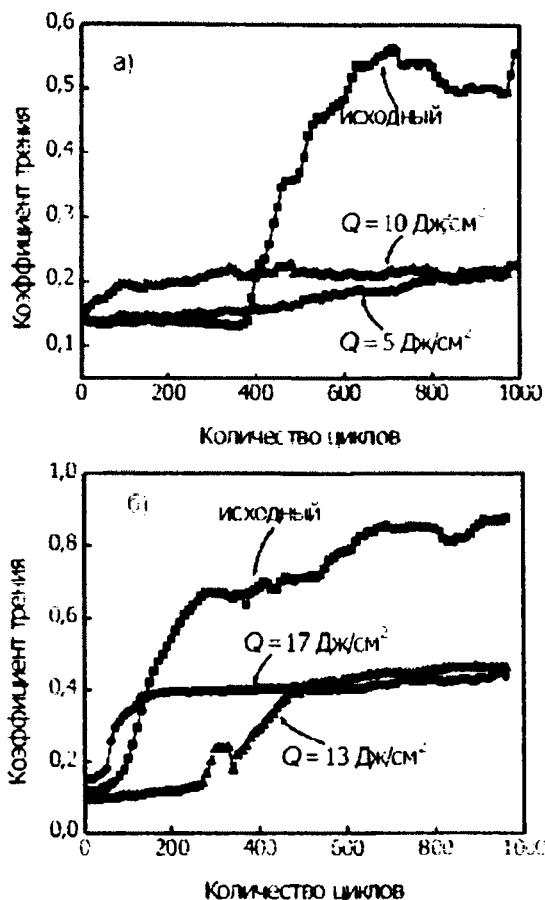


Рис.3. Зависимость коэффициента трения от количества циклов нагружения при трибологических испытаниях сталей (а) Р6М5 и (б) X12М после импульсного плазменного воздействия.

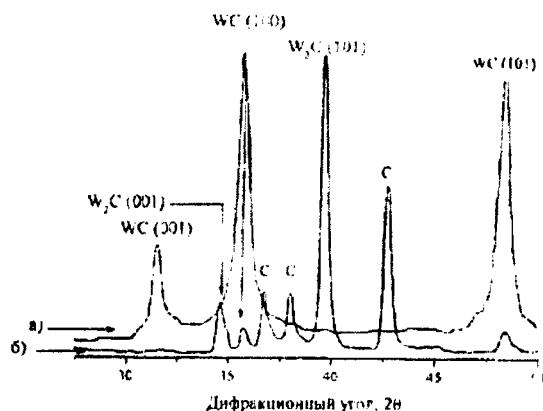


Рис.4. Участок рентгенограммы сплава ВК6: а) исходного; б) обработанного десятью импульсами компрессионного плазменного потока.

частичному растворению в кобальтовой связке первичных зерен карбида вольфрама. Как следствие, возможной причиной формирования фазы W_2C при последующей быстрой закалке является превращение $WC \rightarrow W_2C$, вызванное недостатком углерода в карбиде вольфрама [5].

Увеличение количества импульсов воздействия плазмы на образец приводит к возрастанию

его микротвердости: обработка тремя импульсами вызывает увеличение микротвердости на 10%, в то время как после воздействия десятью импульсами микротвердость увеличивается на 70% (рис.5).

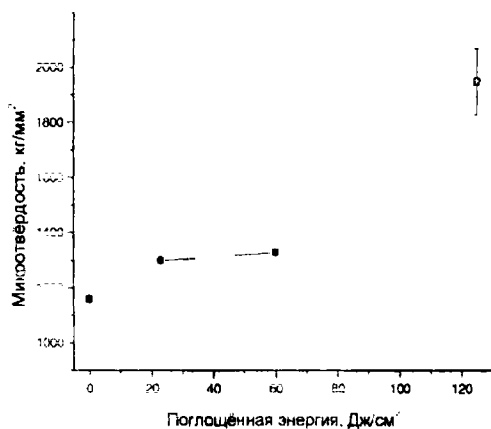


Рис. 5. Зависимость микротвердости сплава ВК6 от поглощенной энергии.

Заключение

Воздействие плазменными потоками на образцы из твердого сплава ВК6 приводит к увеличению микротвердости в сравнении с необработанными образцами. При воздействии на инструментальные стали происходит существенная модификация структурно-фазового состояния поверхностного слоя образцов. Наблюдается интенсивное азотирование поверхностного слоя образцов, его микротвердость снижается, но вместе с тем заметно улучшается износостойкость.

Список литературы

1. Асташинский В.М., Маньковский А.А., Минько Л.Я. и др. // Физика плазмы. – 1992. - Т. 18. - № 2. - С.90.
2. Асташинский В.М., Ефремов В.В., Костюкевич Е.А. и др. // Физика плазмы. – 1991. – Т. 17. С.1111.
3. Ананин С.И., Асташинский В.М., Костюкевич Е.А. и др. // Физика плазмы. - 1998. - № 24. - С.1003.
4. Якушин В.Л., Калинин Б.Л., Скритный В.И., Буланов И.А. // Радиационная физика твердого тела: Труды X Межнац. совещ. – М. – 2000. – С.273.
5. Петренко П.В., Грабовский Ю.Е., Грицкевич А.Л., Кулиш Н.П., Мельникова Н.А. // Физика и химия обработки материалов. - 2003. - №3. - С.29.

THE FEATURES OF STRUCTURE-PHASE MODIFICATION OF HARD ALLOYS AND STEELS EXPOSED TO COMPRESSION PLASMA FLOWS

V.V.Askerko, A.S.Emel'yanenko, I.G.Gimro, A.V.Kov'azo, A.A.Mischuk

Institute of Molecular and Atomic Physics of National Academy of Sciences of Belarus,

70 Nezalezhnosti ave., 220072 Minsk, Belarus, Tel.: +375 17.2841062, Fax: +375 17.2840030

e-mail: askw@imaph.bas-net.by

Morphological and structure-phase transformations in near-surface layer of samples from hard alloy VK6 and tool steels exposed to compression plasma flows (pulse duration $\sim 100\mu\text{s}$, concentration $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) have been investigated. Microhardness of initial samples and samples subjected to nitrogen plasma was measured. Calorimetric measurements of energy density on the target surface as a function of plasma action conditions were conducted. The dependence of changes in tribological properties on energy absorbed by steel surfaces was found.

ИЗМЕНЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОТОКА МИКРОПЛАЗМЕННЫХ ИМПУЛЬСОВ В КРЕМНИЕВЫХ ДИОДНЫХ СТРУКТУРАХ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ГАММА-КВАНТАМИ

О.К.Барановский, П.В.Кучинский

Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко» БГУ (220064, Республика Беларусь, Минск, ул. Курчатова, 7, тел. 212-59-45, факс 278-04-17, e-mail: baranouski@bsu.by, kuchynski@bsu.by)

Исследовано влияние облучения гамма-квантами ^{60}Co на статистические свойства потока микроплазменных импульсов диодных структур на основе p-Si с концентрацией легирующей примеси $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Установлено, что облучение диодных структур интегральными потоками до $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и последующий изохронный отжиг в интервале температур 95 – 385 °С позволяет увеличить интенсивность шумовых импульсов в 1.5-2 раза. Обнаружены немонотонные зависимости отношения дисперсии к математическому ожиданию количества пересчитанных импульсов при изохронном отжиге. При этом в интервале температур 220-290 °С наблюдается возрастание отношения дисперсии к математическому ожиданию по отношению к исходным значениям, что характеризует приближение потока шумовых импульсов по его статистическим свойствам к потоку Пуассона.

Введение

В основе генерации случайных чисел лежит преобразование сигналов физических источников шума. Использование кремниевых диодов, работающих в режиме микроплазменного пробоя обратно смещенного p-n-перехода [1], позволяет получать случайные импульсные последовательности с амплитудой 10–200 мкА. При этом статистические свойства потока шумовых импульсов, генерируемого в таких процессах, могут отличаться от идеальной модели [2]. В связи с этим актуальной является задача исследования возможности улучшения статистических характеристик потока микроплазменных импульсов, а также разработки физической модели процессов генерации шумов.

Условия эксперимента

Исследуемые диоды изготовлены на основе p-Si (концентрация бора $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$) методом термодиффузии фосфора при температуре 900 °С. Площадь p-n-перехода составляет $\sim 10^{-4} \text{ см}^2$.

Образцы облучались гамма-квантами ^{60}Co (средняя энергия $E = 1.2 \text{ МэВ}$) при температуре $\sim 40 \text{ °С}$ интегральными дозами в диапазоне $10^{15} - 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Изохронный отжиг радиационных дефектов проводился в интервале от 95 до 385 °С по 30 минут.

С использованием разработанного аппаратно-программного комплекса измерялось количество шумовых импульсов $N(T)$ на интервале времени $T = 10 \text{ мкс}$ при трех значениях тока через исследуемые образцы. Затем проводилась оценка математического ожидания $M\{N(T)\}$ и дисперсии $\sigma^2\{N(T)\}$. Объем исследуемой выборки составлял 8 диодов.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Известно, что введение радиационных дефектов приводит к изменению интенсивности генерационно-рекомбинационных процессов. При этом изменение $1/\tau$ должно линейно увеличиваться с потоком облучения вследствие введения рекомбинационных центров [3]. Можно ожидать, что

изменение среднего количества шумовых импульсов $M\{N(T)\}$ будет также линейно увеличиваться вследствие введения центров генерации носителей заряда (НЗ), которые увеличат частоту попадания НЗ в область умножения и, соответственно, инициируют лавинное умножение.

В связи с этим анализ изменений при облучении и термическом отжиге осуществлялся с использованием следующих соотношений для времени жизни τ неосновных НЗ в базовой области диодов

$$\Delta(1/\tau) = 1/\tau_{\Phi} - 1/\tau_0, \quad (1)$$

$$f(1/\tau) = (1/\tau_t - 1/\tau_0) / (1/\tau_{\Phi} - 1/\tau_0), \quad (2)$$

и математического ожидания количества импульсов $M\{N(T)\}$

$$\Delta M\{N(T)\} = M_{\Phi}\{N(T)\} - M_0\{N(T)\}, \quad (3)$$

$$f(M\{N(T)\}) = (M_{\Phi}\{N(T)\} - M_0\{N(T)\}) / (M_{\Phi}\{N(T)\} - M_{\tau}\{N(T)\}). \quad (4)$$

где индексы 0, Φ и t – указывают на начальное, после интегрального потока и температуры отжига значения параметров, соответственно.

Ранее установлено [4], что изменение $1/\tau$ от величины потока носит нелинейный характер: $\Delta(1/\tau) \sim \Phi^{1/3}$ при $\Phi < 10^{16} \text{ см}^{-2}$, и $\Delta(1/\tau) \sim \Phi^{2/3}$ при $\Phi > 10^{16} \text{ см}^{-2}$, что не согласуется с [3]. В [5] предполагается, что в рассматриваемых структурах диффузионная длина больше, либо сравнима с линейными размерами p-n-перехода $L_d \geq l$, соответственно $\Delta(1/\tau) \sim \Phi^{\alpha}$ ($0 < \alpha < 1$). По мере увеличения интегрального потока излучения $\alpha \rightarrow 1$.

Согласно теории, микроплазменный шум является результатом усиления начального тока посредством лавинного умножения. Методом DLTS-спектроскопии нами установлено, что исходные образцы не имеют электрически активных дефектов с концентрацией $N_t \geq 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Анализ формы спектров шума от напряжения и температуры позволяет предположить, что поток первичных НЗ попадает в область умножения вследствие термогенерации [6].

Показано [4], что между зависимостями $\Delta(1/\tau)$ и $\Delta M\{N(T)\}$ существует корреляция. Это свидетельствует о вкладе вводимых радиационных центров как в рекомбинационные, так и в генерационные процессы. Так, при $\Phi \sim 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ количество микроплазменных импульсов возросло в 2.5 - 3 раза.

Анализ изменения времени жизни при изохронном отжиге выявил три стадии отжига: увеличения τ в интервалах 150 - 180 °С и 270 - 340 °С, стадию отрицательного отжига 230 - 270 °С. Сложный характер отжига соответствует данным, представленным в [7, 8].

Анализ изменения среднего количества шумовых импульсов $N(T)$ при изохронном отжиге позволил выделить стадию отжига дефектов в интервале 95 - 180 °С. В области температур отжига 200 - 300 °С наблюдается незначительное изменение количества шумовых импульсов $N(T)$. При температурах отжига свыше 300 °С количество импульсов возрастает (отрицательный отжиг). При температурах свыше 380 °С относительное количество радиационных центров, оказывающих влияние на запуск лавинного умножения, становится равным 0.5 от количества первоначально введенных дефектов $M_{\phi}\{N(T)\} - M_{\sigma}\{N(T)\}$. А количество шумовых импульсов $M_{\phi}\{N(T)\}$ в 1.5 - 2 раза больше по сравнению с первоначальными значениями $M_{\sigma}\{N(T)\}$.

Для эффективного преобразования потоков шумовых импульсов в случайные числовые последовательности необходим анализ их вероятностных и статистических характеристик.

Вероятность появления N микроплазменных импульсов на отрезке времени $(0, T]$ описывается распределением Пуассона [2]:

$$P\{N = i\} = (\lambda T)^i / i! \cdot \exp(-\lambda T), \quad i = 0, 1, \dots, \quad (5)$$

где λ - интенсивность потока.

Для потока Пуассона дисперсия числа событий равна их математическому ожиданию $\sigma^2\{N(T)\} = M\{N(T)\}$. В этом случае разность сумм четных и нечетных компонент закона распределения $N(T)$ равна неравномерности в распределении «0» и «1» случайной числовой последовательности [9].

Следует учитывать, что при регистрации реальные потоки событий подвергаются различным преобразованиям [10]. В нашем случае изменение количества шумовых импульсов в реализации потока может быть обусловлено потерями отдельных первичных носителей вследствие отличной от единицы вероятности образования лавины, и конечным мертвым временем продлевающегося или непродлевающегося типов.

Методом имитационного моделирования установлено, что поток микроплазменных импульсов на выходе диодов может быть аппроксимирован пуассоновским, прореженным мертвым временем непродлевающего типа [11]. В этом случае интервалы времени между соседними импульсами будут сохранять независимость.

Для оценки разности сумм четных и нечетных компонент закона распределения $N(T)$ рекуррент-

ных потоков предложено использовать величину отношения дисперсии к математическому ожиданию $\sigma^2\{N(T)\} / M\{N(T)\}$ [12].

На рис. 1 и рис. 2 представлены зависимости $\sigma^2\{N(T)\} / M\{N(T)\}$ от потока облучения и температуры отжига для трех значений тока.

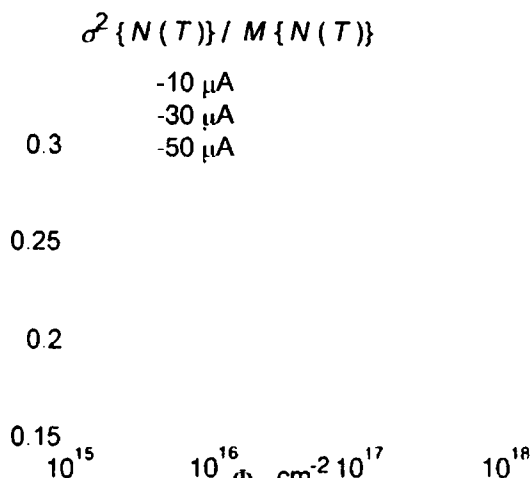


Рис. 1. Изменение дисперсии к математическому ожиданию количества импульсов при облучении гамма-квантами

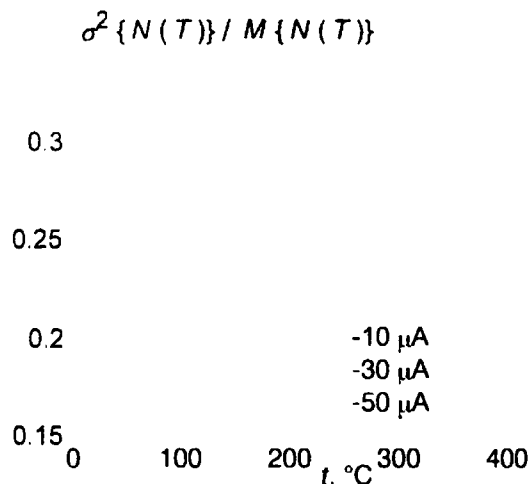


Рис. 2. Изменение дисперсии к математическому ожиданию количества импульсов при термическом отжиге радиационных дефектов

В соответствии с рис. 1 видно, что $\sigma^2\{N(T)\} / M\{N(T)\}$ остается практически неизменным до потоков $(4-6) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. При потоках свыше $(4-6) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ наблюдается уменьшение отношения $\sigma^2\{N(T)\} / M\{N(T)\}$. Такое изменение связано с увеличением $M\{N(T)\}$ до значений, сравнимых с обратной величиной длительности микроплазменного импульса, вследствие чего $\sigma^2\{N(T)\}$ растет медленней, чем $M\{N(T)\}$.

В соответствии с рис. 2 видно, что $\sigma^2\{N(T)\} / M\{N(T)\}$ возрастает при температурах до 220 °С до значений, превосходящих исходные значения. В интервале температур 220-290 °С отношение $\sigma^2\{N(T)\} / M\{N(T)\}$ слабо изменяется. При температурах свыше 290 °С наблюдается

уменьшение $\sigma^2\{N(T)\} / M\{N(T)\}$ до значений, близких к значениям исходных образцов.

Указанные закономерности могут быть объяснены с использованием следующей модели. Известно [7], что в p-Si наблюдается введение радиационных дефектов со стадией отжига 20-40 °С. В этом случае нелинейность потоковых зависимостей $1/\tau$ и $M\{N(T)\}$ может также объясняться термической перестройкой радиационных дефектов в процессе их введения, и, соответственно, изменением эффективности рекомбинации неосновных носителей заряда. Обнаруженная между данными зависимостями корреляция позволяет сделать вывод, что одни и те же центры влияют как на рекомбинационные процессы, так и на процессы генерации носителей в сильных ЭП. Наблюдаемый характер поведения $\sigma^2\{N(T)\} / M\{N(T)\}$ от температуры отжига может быть связан с отжигом введенных радиационных дефектов и образованием в процессе отжига новых центров, что согласуется поведением изменения времени жизни τ неосновных носителей заряда при изохронном отжиге.

Заключение

Установлено, что облучение диодных структур на основе p-Si с концентрацией легирующей примеси $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ потоками гамма-квантов ^{60}Co $10^{15} - 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и последующий изохронный отжиг в интервале температур 95 – 385 °С позволяет увеличить количество шумовых импульсов (частоту) в 1.5-2 раза. При этом в интервале температур 220-290 °С величины $\sigma^2\{N(T)\} / M\{N(T)\}$ достигают наибольших значений, превышающих значения у исходных образцов. Этот фактор ха-

рактеризует приближение потока шумовых импульсов по статистическим свойствам к потоку Пуассона

Список литературы

1. Грехов И.В., Сережкин Ю.Н. Лавинный пробой p-p-перехода в полупроводниках. Л.: Энергия, 1980.
2. Бобнев М.П. Генерирование случайных сигналов. М.: Энергия, 1971.
3. Коршунов Ф.П., Гатальский Г.В., Иванов Г.М. Радиационные эффекты в полупроводниковых приборах. Мн.: Наука и техника, 1978.
4. Барановский О.К., Кучинский П.В., Петрунин А.П. // Радиационная физика твердого тела: Труды XV Международного совещания. – Севастополь, 2005. – (в печати).
5. Барановский О.К., Кучинский П.В., Лутковский В.М., Петрунин А.П., Савенок Е.Д. // ФТП.– 2001.– Т. 35. – № 3.– С.352.
6. Намаюнас А.М., Пожела Ю.К., Тамашевичюс А.В. // ФТП.– 1989.– Т. 23. – № 9.– С.1606.
7. Губская В.И., Кучинский П.В., Ломако В.М. // ФТП.– 1986.– Т. 20. – № 6.– С.1055.
8. Кучинский П.В., Ломако В.М., Петрунин А.П. // ФТП.– 1991.– Т. 25. – № 3.– С.448.
9. Mury H. // IEEE Trans. on Computers.– 1970.– С-19.– P.1210.
10. Аланасович В.В., Коляда А.А., Чернявский А.Ф. Статистический анализ случайных потоков в физическом эксперименте. Мн: Университетское, 1988. 256 с.
11. Baranowski A.K. // Информационные системы и технологии: Материалы II Международной конференции.– Мн.: 2004.– Ч. 1.– С.106.
12. Барановский О.К., Кучинский П.В., Чернявский А.Ф. // Вести НАН Беларуси. Сер. физ.-мат. наук.– 2004.– № 4.– С.105.

MODIFICATION OF STATISTICAL CHARACTERISTICS OF MICROPLASMA PULSE FLOW IN SILICON DIODES IRRADIATED WITH GAMMA-RAY PHOTONS

A.K.Baranowski, P.V.Kuchinski

A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Kurchatov str., 7, Minsk, Belarus, 220064, tel. 375-17 -2125945, fax 375-17-2780417, e-mail: baranowski@bsu.by, kuchynski@bsu.by

The effect of irradiation with gamma-ray photons ^{60}Co on the statistical characteristics of microplasma pulse flow in p-Si p-n-structures with dopant concentration 10^{18} cm^{-3} has been investigated. It was determined that irradiation of p-n-structures with integral flow up to $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ and isochronous annealing up to 385 °С allow to increase the noise pulse intensity 1.5-2 times. Non-monotone dependence of ratio of variance to expectation for counted noise pulses number under isochronous annealing is revealed. At the same time increase of ratio of variance to expectation relative to reference value is observed. By that microplasma pulse flow tends to Poisson one in terms of statistical characteristics.

ВЛИЯНИЕ γ -РАДИАЦИИ ^{60}Co НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПАРАМЕТРЫ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА БАРЬЕРНЫХ КОНТАКТОВ ZrB_2 - n - $6\text{H}(15\text{R})\text{SiC}$

А.Е.Беляев¹⁾, Н.С.Болтовец²⁾, В.Н.Иванов²⁾, Л.М.Капитанчук³⁾, Р.В.Конакова¹⁾,
Я.Я.Кудрик¹⁾, В.В.Миленин¹⁾.

¹⁾Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, Киев, Украина,
(03028, Киев, проспект Науки 41; E-mail: konakova@isp.kiev.ua)

²⁾Государственное предприятие НИИ "Орион", Киев, Украина

³⁾Институт электросварки им. Е.О.Патона НАН Украины, Киев, Украина

Исследованы диодные структуры с барьером Шоттки, изготовленные магнетронным распылением ZrB_2 на поверхность (0001) монокристаллов n - 6HSiC , изготовленных методом Лели с концентрацией нескомпенсированных доноров $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Барьеробразующая пленка ZrB_2 , обладала типичной квазиаморфной структурой с размерами упорядоченных участков ~ 2 - 3 нм .

До и после облучения γ -квантами ^{60}Co в диапазоне доз 10^4 - 10^9 Р измерялись вольтамперные характеристики, вольтфарадные характеристики диодных структур ZrB_2 - n - $6\text{H}(15\text{R})\text{SiC}$ и профили распределения компонентов на границе раздела ZrB_2 - n - 6HSiC методом Оже-электронной спектроскопии, исходных и прошедших быструю термическую обработку при $T=800^\circ\text{C}$. Приведенные данные свидетельствуют о термической и радиационной стойкости диодных структур с барьером Шоттки ZrB_2 - n - $6\text{H}(15\text{R})\text{SiC}$ при облучении их γ -квантами ^{60}Co в интервале доз 10^4 - 10^9 Р при комнатной температуре, обусловленной отсутствием изменений в объеме SiC и структурно-фазовых перестроек на границе раздела фаз ZrB_2 - n - SiC .

Введение

Прогресс в области твердотельной экстремальной электроники традиционно связывается с успехами в материаловедении широкозонных полупроводников и технологии полупроводниковых приборов на их основе. В первую очередь это касается наиболее известного широкозонного полупроводника – карбида кремния, достоинством которого является высокая термическая и радиационная стойкость. Однако реальные возможности SiC ограничены контактами, параметры которых зависят от ряда технологических факторов: обработки поверхности SiC , тепловых, механических и электрофизических свойств металлов или сплавов, формирующих контакты, методов их изготовления [1-5]. Межфазные взаимодействия в контактах, сопровождающиеся фазообразованием и массопереносом компонентов контакта и полупроводника существенно снижают температурный и радиационный пределы работы карбид-кремниевых диодов. Поэтому до сих пор актуальным остается поиск контактных материалов, не взаимодействующих с SiC , обеспечивающих адгезионные свойства и работоспособность приборов в экстремальных условиях. Одним из таких материалов является ZrB_2 [6, 7]. В данной работе исследовано влияние γ -радиации ^{60}Co в диапазоне доз 10^4 - 10^9 Рад на электрические характеристики и параметры границы раздела диодных структур ZrB_2 - n - $6\text{H}(15\text{R})\text{SiC}$, исходных и прошедших перед облучением быструю термическую обработку (БТО) при $T=800^\circ\text{C}$.

Техника изготовления образцов и методы измерений

Исследовались диодные структуры с барьером Шоттки диаметром 400 мкм изготовленные магнетронным распылением ZrB_2 из мишени стехиометрического состава в окна, сформированные с помощью стандартного процесса фотолитографии в пленках SiO_2 толщиной $\sim 0,4 \text{ мкм}$, вы-

ращенных на поверхностях (0001) монокристаллов n - $6\text{H}(15\text{R})\text{SiC}$, изготовленных методом Лели с концентрацией нескомпенсированных доноров $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Барьеробразующая пленка ZrB_2 обладала типичной квазиаморфной структурой с размерами упорядоченных участков ~ 2 - 3 нм .

До и после облучения γ -квантами ^{60}Co в диапазоне доз 10^4 - 10^9 Р измерялись вольтамперные характеристики (ВАХ), вольтфарадные характеристики (ВФХ) диодных структур ZrB_2 - n - $6\text{H}(15\text{R})\text{SiC}$, исходных и прошедших быструю термическую обработку при $T=800^\circ\text{C}$. На тестовых структурах, прошедших такую же обработку определялись профили распределения компонентов на границе раздела ZrB_2 - n - 6HSiC методом Оже-электронной спектроскопии (ЭОС).

Экспериментальные результаты и обсуждение

Исследование профилей распределения компонентов в облученных γ -квантами ^{60}Co контактах исходных (не термообработанных) и прошедших БТО при $T=800^\circ\text{C}$ образцов показало, что в обоих случаях γ -радиация не нарушает резкости границы раздела ZrB_2 - n - $6\text{H}(15\text{R})\text{SiC}$. В качестве примера на рис. 1 приведено распределение компонентов в контактах ZrB_2 - n - 6HSiC до и после облучения γ -квантами ^{60}Co до доз 10^6 , $4 \cdot 10^8 \text{ Р}$ и 10^9 Р . Из рис. 1 видно, что независимо от дозы облучения исходных и прошедших БТО образцов содержание кислорода и углерода, повышенное в тонком приповерхностном слое ZrB_2 , и не превышающее 10% в объеме пленки существенно не изменяется. При этом, как в необлученных, так и в облученных образцах отношение $\text{B}/\text{Zr} \approx 2$ и соответствует составу ZrB_2 . Переходной слой, сформированный в процессе напыления контакта ZrB_2 - n - 6HSiC , после облучения сохраняет свой состав, что подтверждается также дозовой зависимостью напряжения емкостной отсечки,

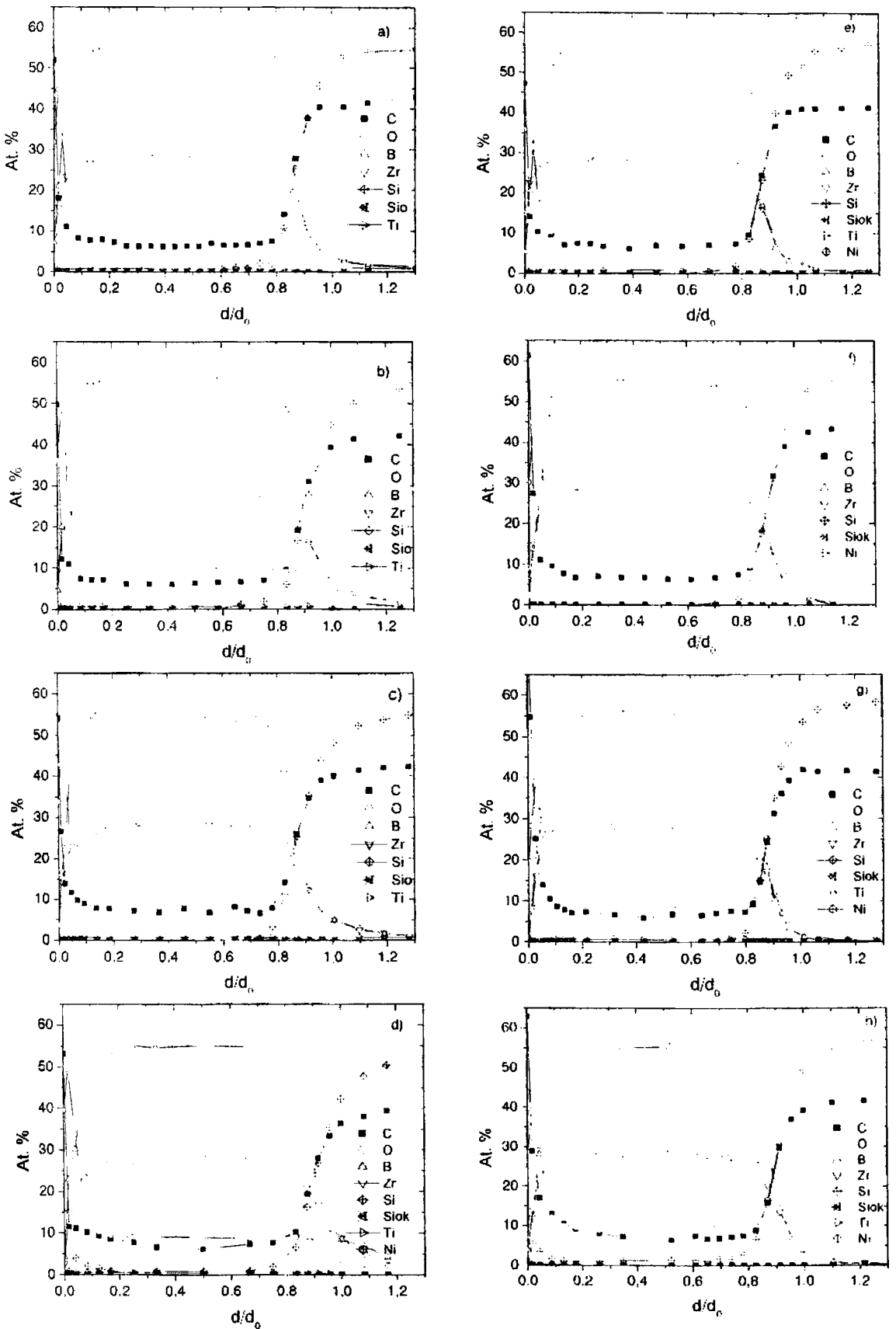


Рис. 1. Распределение компонентов в контактах ZrB_x - l - $6HSiC$ до облучения (а, е) и после облучения $10^6 P$ (b, f); $4 \cdot 10^8 P$ (c, g) и $10^9 P$ (d, g), неотожженные (а, b, c, d) и отожженные при $T=800^\circ C$ (e, f, g, h);

полученной путем экстраполяции линейной зависимости $I/C^2=f(U)$ на ось напряжений. Величина напряжения емкостной отсечки до и после облучения в диапазоне доз 10^4+10^9 Р не изменяется и соответствует 1,2+1,3 В для разных образцов.

Параметры прямой и обратной ветвей ВАХ (рис. 2) до и после облучения в указанном выше диапазоне доз в обоих случаях существенно не изменяются, что находится в соответствии с профилями распределения компонентов в исходных и облученных структурах $ZrB_2-n-6HSiC$ и указывает на отсутствие смены механизма токопереноса в прямо- и обратносмещенных диодах Шоттки. Анализ ВАХ диодов Шоттки $ZrB_2-n-6HSiC$ показал, что параметры барьера Шоттки практически близки по своим величинам как до, так и после облучения. Причем высота барьера Шоттки, рассчитанная из прямой ветви ВАХ до и после облучения на 0,2÷0,25 В меньше, чем рассчитанная из ВФХ, а фактор идеальности равен 1,7÷1,8, что указывает на наличие зазора в барьерном контакте. Последнее обстоятельство находится в соответствии с данными, приведенными на рис.1. При этом зазор (переходной слой) наряду с наноструктурированной (квазиаморфной) пленкой ZrB_2 является дополнительным фактором стабилизации свойств границы раздела фаз. Аналогичные результаты до и после облучения получены при измерении ВАХ и ВФХ диодных структур $ZrB_2-n-15RSiC$.

Выводы

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о радиационной стойкости диодных структур с барьером Шоттки $ZrB_2-n-6H(15R)SiC$ при облучении их γ -квантами ^{60}Co в интервале доз 10^4+10^9 Р при комнатной температуре, обусловленной отсутствием изменений в объеме SiC и структурно-фазовых перестроек на границе раздела фаз ZrB_2-SiC в указанном диапазоне доз.

EFFECT γ -IRRADIATION ^{60}Co ON ELECTRICAL PROPERTIES AND INTERFACE PARAMETERS OF BARRIER CONTACTS $ZrB_2-n-6H(15R)SiC$

A.E.Belyaev¹⁾, N.S.Boltovets²⁾, V.N.Ivanov²⁾, L.M.Kapitanchuk³⁾,
R.V.Konakova¹⁾, Ya.Ya.Kudryk¹⁾, V.V.Milenin¹⁾

¹⁾V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine (41 Nauki Prospect, 03028 Kiev-28, Ukraine; E-mail: konakova@isp.kiev.ua)

²⁾State Enterprise Research Institute "Orion", Kiev, Ukraine

³⁾E.O. Paton Electric Welding Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine

We studied the Schottky-barrier diode (SBD) structures. They were made using magnetron sputtering from a ZrB_2 target onto the (0001) surfaces of Lely-grown $n-6H(15R)SiC$ single crystals (concentration of uncompensated donors of $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). The barrier-forming ZrB_2 film had the typical quasi-amorphous structure, with ordered areas $\sim 2+3$ nm in size.

The $ZrB_2-n-6H(15R)SiC$ SBD structures were exposed to ^{60}Co γ -irradiation in the 10^2+10^7 Gy dose range. For initial and γ -irradiated SBD structures, we took $I-V$ and $C-V$ curves, both before and after rapid thermal annealing (RTA) at $T = 800$ °C. The Schottky barrier (SB) parameters were determined from the above curves, while the concentration depth profiles of $ZrB_2-n-6H(15R)SiC$ contact components were determined using Auger electron spectroscopy. The presented results indicate that thermal and radiation stability of the $ZrB_2-n-6H(15R)SiC$ SBD structures exposed to ^{60}Co γ -irradiation in the 10^2+10^7 Gy dose range at room temperature. This stability is explained by absence of (i) variations in the SiC bulk and (ii) structure-phase modifications at the ZrB_2-SiC interface.

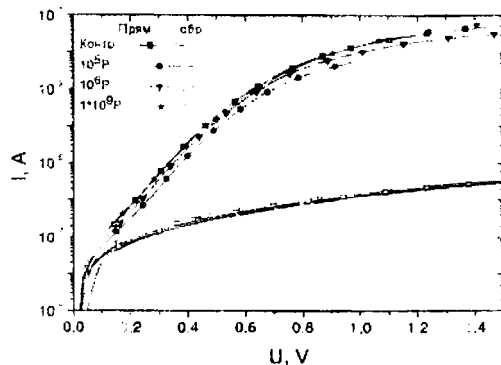


Рис. 2. ВАХ $ZrB_2-n-6HSiC$ диодов Шоттки до и после облучения γ -квантами ^{60}Co

Список литературы

1. Агеев О.А. Проблемы технологии контактов к карбиду кремния. – Таганрог: изд-во ТРТУ. 2005. 250 с.
2. Агеев О.А. Быстрая термообработка некогерентным ИК-излучением контактов к карбиду кремния. Таганрог: изд-во ТРТУ. 2003. 128 с.
3. Козловский В.В., Иванов П.А., Румянцев Д.С., Помисов В.Н., Самсонова Т.А. // Труды XIV Международного совещания "Радиационная физика твердого тела". - Севастополь. - М.: НИИ ПМТ МГИЭМ (ТУ). 2004. - С.128.
4. Афанасьев А.В., Ильин В.И., Казарин И.Г., Петров А.А. // ЖТФ. - 2001. - т.71. - №5. - С.78.
5. Лебедев А.А., Иванов А.М., Строкан Н.Б. // ФТП. - 2004. - т.38. - №2. - С.129.
6. Кудрик Я.Я. Влияние активных обработок на процессы формирования и свойства омических контактов к карбиду кремния. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Киев: ИФП НАНУ. - 2004. - 16 с.
7. Boltovets N.S., Ivanov V.N., Konakova R.V., Kudryk Ya.Ya. et al. // Semicond. Phys., Quantum El. and Optoelectronics. - 2004. - v.7. - №3. - P.272.

МИКРОТВЕРДОСТЬ НЕЙТРОННО-ОБЛУЧЕННОГО Si:Ge

С.А.Вабищевич¹⁾, Н.В.Вабищевич¹⁾, Д.И.Бринкевич²⁾

¹⁾УО «Полоцкий государственный университет», ул. Блохина, 29, Новополоцк-211440, Беларусь, e-mail: S.Vabishevich@psu.by

Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск-220050, Беларусь
Тел: (+375 17) 2095051; e-mail:brinkevich@bsu.by

Исследовано изменение микротвердости при нейтронном облучении кремния, легированного германием в процессе выращивания из расплава по методу Чохральского. Во всем исследованном диапазоне доз ($5 \cdot 10^{16} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$) микротвердость монокристаллического кремния постоянна и снижается с ростом концентрации германия в материале. Легирование кремния изовалентной примесью германия подавляло эффект упрочнения, наблюдающийся при облучении монокристаллов Si.

Введение

При абразивной обработке полупроводниковых материалов важно уметь прогнозировать такие характеристики как скорость абразивного износа и глубина приповерхностных повреждений, возникающих при механическом воздействии на обрабатываемый материал. Эти характеристики сложным функциональным образом зависят от комплекса механических свойств обрабатываемого материала – упругих (модуль Юнга), пластических (твердость) и хрупких (трещиностойкость) [1]. Как правило, эти механические свойства определяются различными методами в условиях напряженного состояния, далеких от контактного нагружения, имеющего место при абразивном воздействии. Единственным методом, позволяющим моделировать контактное взаимодействие абразивных частиц с обрабатываемым материалом, является микроиндентирование [2,3].

При исследовании действия облучения на микротвердость полупроводниковых материалов достаточно полно изучены эффекты при умеренных дозах D (условно от ~ 1 до $\sim 10^8$ Гр). Эффекты при $D \ll 1$ Гр и $D \gg 10^8$ Гр слабо изучены и в общем случае не могут быть надежно предсказаны путем простой экстраполяции данных, полученных при умеренных дозах облучения [4].

Авторами [5] при нейтронном облучении арсенида галлия наблюдалось резкое возрастание микротвердости GaAs при достаточно больших дозах (свыше $\sim 10^{17} \text{ см}^{-2}$).

Целью настоящей работы являлось исследование влияния облучения нейтронами дозами $5 \cdot 10^{16} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ монокристаллического кремния, легированного германием при выращивании из расплава по методу Чохральского.

Методика эксперимента

Облучение нейтронами проводилось при температуре не выше 70°C в канале реактора ВВР-Ц при соотношении плотностей потоков тепловых и быстрых нейтронов $\sim 10:1$ флюенсами $5 \cdot 10^{16} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Дозиметрия осуществлялась по тепловым нейтронам; их плотность составляла $\sim 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Легирование монокристаллов германием осуществлялось посредством введения его навески в расплав кремния. Концентрация Ge в образцах, определенная методом нейтронно-активационного анализа, варьировалась в диапазоне $1 \cdot 10^{18} -$

$1,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Концентрация междоузельного кислорода (N_O) во всех исследованных образцах по данным ИК поглощения была $\sim 9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Монокристаллы имели удельное сопротивление образцов $\sim 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Облучению подвергались также нелегированные образцы с идентичными параметрами.

Измерения микротвердости (H) проводились на приборе ПМТ-3. Нагрузка на индентор варьировалась в пределах 50-200 г. Учитывая анизотропию [6] микротвердости кремния, измерения проводили вдоль направления $\langle 111 \rangle$ по стандартной методике. Поскольку величина H зависит от обработки поверхности кремния [7], все образцы проходили идентичную обработку (полировка и обработка в травителе). При каждом измерении на поверхность образца наносилось не менее 50 отпечатков и проводилась обработка результатов измерений с использованием методов математической статистики. Погрешность измерений микротвердости составляла $\sim 3\%$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Типичные кривые зависимости микротвердости H от величины нагрузки P облученных образцов представлены на рис.1. Для всех исследованных образцов они имели вид, характерный для непластичных (твердых) кристаллов [7]: микротвердость уменьшалась на 5-10% при увеличении нагрузки от 50 до 100 г, а при дальнейшем возрастании P она изменялась незначительно. Такое приповерхностное упрочнение монокристаллов кремния обусловлено, по мнению авторов [7], димеризацией химических связей, также формированием микрорельефа поверхности.

С ростом концентрации германия микротвердость как исходных, так и облученных монокристаллов кремния снижалась (рис.1). Так при увеличении N_{Ge} до $1,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ величина H падала на 4% в необлученных и 12% в облученных материалах. Эффект разупрочнения при легировании кремния германием обусловлен увеличением длины ковалентной связи вследствие возрастания параметра решетки в Si:Ge, что приводит к снижению энергии межатомных связей и, соответственно, к уменьшению микротвердости.

При облучении нейтронами наблюдался эффект упрочнения монокристаллов кремния (рис.2) – микротвердость образцов возрастала на 7-14%, причем наибольшие изменения наблюдались в

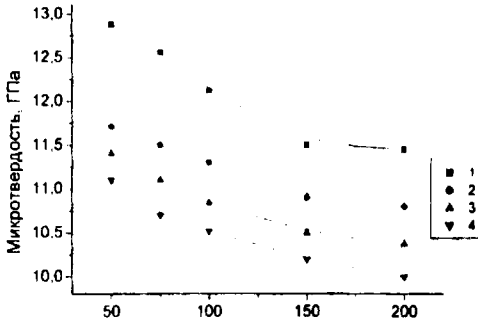


Рис.1. Зависимость микротвердости Si:Ge, облученного нейтронами ($\Phi = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$), от нагрузки. Содержание Ge, 10^{18} см^{-3} : 1 – 0; 2 – 1; 3 – 10; 4 – 170.

нелегированных кристаллах. Легирование Ge подавляло данный эффект.

Увеличение микротвердости облученного кремния обусловлено торможением дислокаций радиационными дефектами. При дозах нейтронов $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-2}$ имеет место перекрытие областей разупорядочения, создаваемых нейтронами. Авторы [5] предположили, что оно должно приводить к существенному снижению подвижности дислокаций и росту микротвердости. В нашем

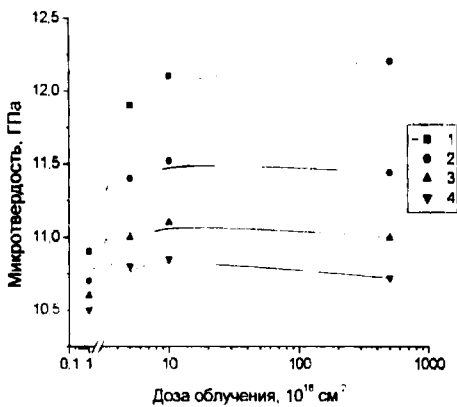


Рис.2. Зависимость микротвердости Si:Ge от дозы облучения нейтронами. Содержание Ge, см^{-3} : 1 – 0; 2 – 10^{18} ; 3 – 10^{19} ; 4 – $1,7 \cdot 10^{20}$.

MICROHARDNESS OF NEUTRON IRRADIATED Si:Ge

S.A.Vabishchevich¹⁾, N.V.Vabishchevich¹⁾, D.I.Brinkevich²⁾

¹⁾Polotski State University, Blohina str., 29, 211440, Novopolotsk, Belarus. e-mail: S.Vabishchevich@psu.by
Belorussian State University, Nezavisimosty ave., 4, 220050 Minsk, Belarus, e-mail: brinkevich@bsu.by

Microhardness of neutron irradiated silicon doped with germanium at growing by Czochralski method was studied. At fluences $5.10^{16} - 5.10^{18} \text{ см}^{-2}$ silicon microhardness is constant. It decreases at Ge concentration increasing. Germanium doping of silicon suppresses the consolidation effect observed at an irradiation of Si monocrystals.

случае этого не наблюдалось (рис.2). Во всем исследованном диапазоне доз существенного роста микротвердости, аналогичного наблюдавшемуся в [5], не отмечалось. Наоборот имело место незначительное (в пределах погрешности измерений) уменьшение величины H при увеличении дозы с $1 \cdot 10^{17}$ до $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

Подавление германием эффекта упрочнения кремния при нейтронном облучении обусловлено влиянием Ge на процессы формирования и трансформации оболочек областей разупорядочения. Поля упругих напряжений, создаваемые атомами Ge, по всей вероятности, замедляют диффузию вакансий из ядра области разупорядочения, снижая размеры оболочки области разупорядочения, что должно приводить к росту подвижности дислокаций и, соответственно, к снижению микротвердости.

Заключение

Таким образом, показано, что во всем исследованном диапазоне доз нейтронного облучения ($5 \cdot 10^{16} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$) микротвердость монокристаллического кремния постоянна и снижается с ростом концентрации германия в материале. Легирование кремния изовалентной примесью германия подавляет эффект упрочнения, наблюдающийся при облучении монокристаллов Si.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант Ф05К-071).

Список литературы

1. Литвинов Ю.М., Литвинов М.Ю. // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2004. – № 4. – С.11.
2. Головин Ю.И., Иволгин В.И., Коренков И.И., Коренкова Н.В., Рябуко Р.И. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 1999. – Т.3. – № 2. – С.122.
3. Бульчев С.И., Алехин В.П. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора. – М.: Машиностроение, 1990. 224 с.
4. Головин Ю.И., Дмитриевский А.А., Николаев Р.К., Пушкин И.А. // ДАН. – 2002. – Т.385. – № 1. – С.41.
5. Джибути З.В., Долидзе Н.Д., Сихуашвили Н., Эрстави Г.Л. // Письма в ЖТФ. – 2004. – Т. 30. – № 17. – С.45.
6. Сандулова А.В., Рыбак В.М. // ФТТ. – 1963. – Т. 5. №9. – С.2587.
7. Герасимов А.Б., Чирадзе Г.Д., Казаров Р.Э., Ломидзе И.Д., Ратиани Т.К. // Физика и химия обработки материалов. – 2004. – № 3. – С.71.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДОУЗЕЛЬНЫХ АТОМОВ Si С НАНО-ПУЗЫРЯМИ В СТРУКТУРЕ Si/SiGe/Si

П. И. Гайдук¹), А. Н. Ларсен²)

¹)Кафедра физической электроники Белгосуниверситета, г. Минск, Курчатова,5, Беларусь, e-mail: gaiduk@bsu.by

²)Институт физики Орхусского университета, г. Орхус, Дания

Исследовано влияние атмосферы быстрого термического отжига на эволюцию самоорганизованных пузырей нанометровых размеров. Сферические нанопузыри сформированы в эпитаксиальных слоях Si/SiGe/Si в результате имплантации 1 кэВ ионов Ge⁺ и последующего быстрого термического отжига при 800 - 900^oC в инертной или окисляющей средах. Методами просвечивающей электронной микроскопии поперечных сечений обнаружено, что нанопузыри собраны исключительно внутри деформированных слоев SiGe. Размер пузырей увеличивается при отжиге в инертной среде и уменьшается – в окисляющей. Установлена хорошая корреляция поведения пузырей с инъекцией собственных междоузельных атомов кремния. Обсуждаются возможные механизмы самоорганизации и эволюции нанопузырей в SiGe слоях.

Введение

При имплантации ионов в полупроводники происходит формирование точечных дефектов структуры: вакансий (V) и собственных междоузельных атомов (СМА). Высокотемпературный отжиг приводит к отжигу точечных дефектов посредством их рекомбинации (V+СМА), диффузии на поверхность или эволюции в кластеры, дислокационные петли, пузыри. В имплантированном кремнии, методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) после отжига выявляются остаточные дефекты, исключительно междоузельного типа [1]. В некоторых специальных условиях эксперимента (высокоэнергетичная и высокоинтенсивная имплантация, геттерирование малорастворимой примеси), наряду со слоем междоузельных дефектов, обнаружен слой дефектов вакансионной природы [2,3].

Необычная эволюция имплантационных дефектов происходит в кремнии, содержащем тонкие эпитаксиальные слои сплава SiGe. В частности обнаружено [4-7], что деформированные (биаксиально сжатые) слои SiGe, вставленные в Si, могут поглощать и накапливать дефекты вакансионного типа, которые при высокотемпературном отжиге трансформируются в нанопузыри. Результаты этих исследований были интерпретированы с учетом пространственного разделения дефектов вакансионного и междоузельного типа. Установлено, что имплантация ионов Ge⁺ с энергией 800 кэВ приводит к формированию высокой плотности дефектов, локализованных внутри многослойной Si/SiGe структуры. БТО при 950^oC приводит к формированию двух полос остаточных дефектов: вблизи R_p и в приповерхностной области. Полоса дефектов около R_p содержит дислокационные петли (ДП) междоузельного типа, что соответствует типичному пути развития вторичных дефектов в кремнии [1]. Напротив, в приповерхностном слое до глубины около 300-400 нм происходит формирование наноразмерных (2-6 нм) пузырей в высокой концентрации. В наших исследованиях проведены также исследования эволюции дефектов структуры в зависимости от режимов имплантации и БТО [4-7].

В настоящей работе исследовано влияние атмосферы БТО на эволюцию самоорганизованных нанопузырей в тонких слоях SiGe. Идея исследования заключалась в следующем. Хорошо

известно, что окисдирование приводит к инъекции СМА и их диффузии через кристалл Si [8]. При перемещении, СМА пересекают слой SiGe, содержащий нанопузыри; при этом должна происходит рекомбинация V и СМА с последующим уменьшением размера и плотности нанопузырей. Предполагалось также, что этот эффект может быть использован для мониторинга потоков точечных дефектов в кремнии.

Методика эксперимента

Образцы структур Si/Si_{0.65}Ge_{0.35}/Si выращивали методом молекулярно-лучевой эпитаксии на пластинах (001)-Si p-типа проводимости. Толщина скрытого слоя Si_{0.65}Ge_{0.35} составляла 8.8 нм, а поверхностного слоя Si – 100 нм. В процессе роста слоя Si_{0.65}Ge_{0.35} производилась *in-situ* имплантация ионов Ge⁺ с энергией 1 кэВ, плотностью тока 0,02 мкА/см², до дозы 2x10¹⁴ см⁻² при температуре 520^oC. Полученные структуры отжидали в установке БТО при 800-900^oC в течение 120 с в атмосферах N₂ или O₂. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), выращенные эпитаксиальные структуры были бездислокационными и не имели признаков релаксации напряжений. Образцы исследовались с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии планарных (PV-ПЭМ) или поперечных сечений (Х-ПЭМ) в различных дифракционных режимах формирования изображения. Использовался прибор Phillips CM-20 с ускоряющим напряжением 200 кэВ. Образцы для исследования препарировались с использованием последовательного механического полирования и ионно-лучевого травления.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена пара типичных светловых Х-ПЭМ микрофотографий, полученных в двухлучевых условиях в режимах: (а) – недо-, и (б) – пере-фокусировки с большим отклонением от точных Брэгговских условий ($s \gg 0$). Образцы были имплантированы ионами Ge⁺ и подвергнуты БТО при 800^oC, 120 с в атмосфере N₂. На микрофотографиях, полученных в условиях расфокусировки, зарегистрировано 10⁷ – 3x10¹⁰ см⁻² малых (2-10 нм) круглых дефектов, локализованных внутри SiGe слоя (Рис. 1). Дефекты обладают низким контрастом в условиях точной фокуси-

ровки. При недофокусировке, дефекты имеют высокую яркость относительно фона и окружены кольцами Френеля, в то время как в условиях перефокусировки дефекты имеют более темный, чем фон, контраст. В соответствии с [9], эти дефекты являются пустотами (пузырями).

Необходимо подчеркнуть, что во всех исследованных нами образцах, нанопузыри были расположены исключительно внутри слоя SiGe; не было замечено зарождения пузырей в слоях Si ни в одном из режимов МЛЭ, имплантации или БТО. В соответствии с нашими недавними исследованиями [4-7], такой эффект самоорганизации на-

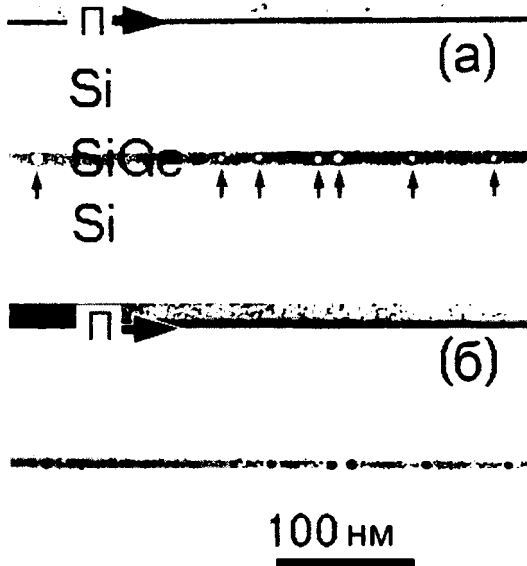


Рис. 1. Светлопольные Х-ПЭМ изображения структур Si/SiGe/Si после имплантации Ge и БТО при 800°C в атмосфере N₂. Микрофотографии были получены в условиях: (а) – недофокусировки, (б) – перефокусировки. Стрелками на (а) указаны нанопузыри. П - поверхность

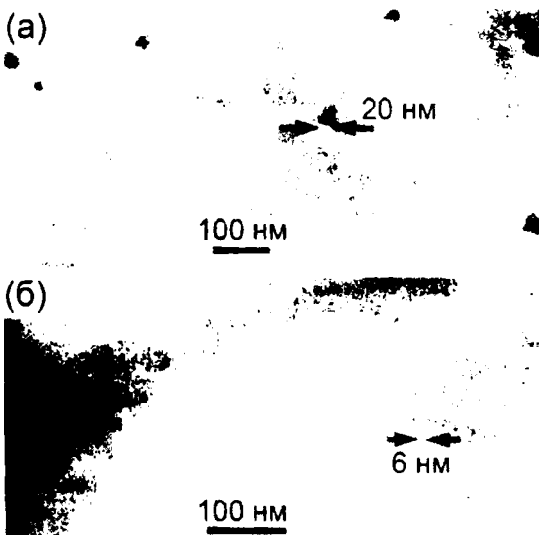


Рис. 2. Светлопольные PV-ПЭМ изображения нанопузырей в структурах Si/SiGe/Si после БТО при 900°C в атмосфере N₂ (а) или O₂ (б).

нопузырей связан со специфическим распределением напряжений вблизи SiGe-слоев.

На рис. 2 представлены типичные PV-ПЭМ изображения нанопузырей, сформированных в имплантированных слоях Si/SiGe/Si, после БТО при 900°C в атмосферах N₂ (а) или O₂ (б). Необходимо отметить существенные различия в плотности и размерах нанопузырей сформированных в инертных или окисляющих условиях отжига. Гистограммы распределения пузырей по размерам, полученные по данным ПЭМ исследований, представлены на рис.3. Видно, что распределение пузырей по размерам имеет существенно более острый пик в случае БТО в атмосфере O₂. С ростом температуры отжига различие в профилях распределения пузырей в образцах, ото-

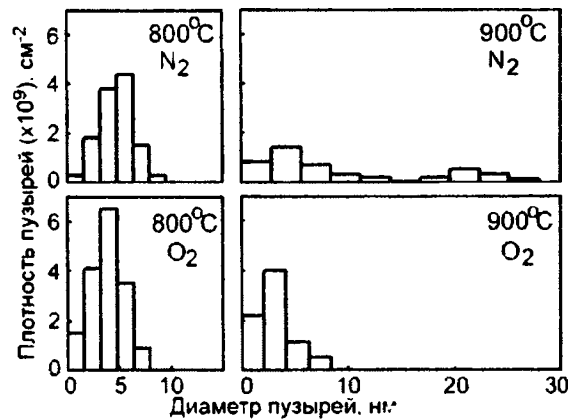


Рис. 3. Гистограммы распределения пузырей по размерам, полученные из результатов ПЭМ исследований образцов в зависимости от температуры и атмосферы БТО.

жженных в различных атмосферах, усиливается. БТО в атмосфере N₂ при температуре 900°C сопровождается появлением второго пика в области размера 22,7 нм, что указывает на зарождение и рост больших пузырей за счет поглощения малых в соответствии с механизмом вызревания Оствальда [10]. Напротив, образцы, отожженные в атмосфере кислорода содержат пузыри малых размеров, а общее количество вакансий, содержащихся в пузырьках существенно уменьшается с ростом температуры отжига (таблица).

Принимая во внимание, что в механизме Оствальда большие пузыри растут за счет малых посредством переноса собственных междоузельных атомов или вакансий, можно уверенно утверждать, что зарождение и рост пузырей осуществляется путем накопления вакансий. Об этом свидетельствуют данные сравнительных ПЭМ-исследований, результаты которых обобщены на рис. 2,3 и в таблице. При окислении поверхности кремния происходит инжекция неравновесных СМА вглубь кристалла [8], которые могут быть использованы как инструмент для анализа дефектов вакансионного типа. Из результатов ПЭМ исследований следует, что после отжига в окисляющей атмосфере при 900°C в течении 120 с, количество вакансий в составе пузырей (N_{vac}) на порядок меньше, чем в образцах, отожженных в тех же температурно-временных режимах, но в инертной среде ($\sim 2,8 \times 10^{13}$ V/cm² в O₂ против

$\sim 4,1 \times 10^{14}$ V/cm² в N₂, см. таблицу). Здесь, количество вакансий в пузырьках было определено в предположении, что атомная плотность сплава Si_{0,65}Ge_{0,35} составляет $4,8 \times 10^{22}$ см⁻³, однако диффузия атомов Ge при температуре отжига может приводить к небольшому отклонению состава слоев SiGe от Si_{0,65}Ge_{0,35}.

Таблица

Средний диаметр (d_n) и плотность (N_n) пузырей, а также количество вакансий, содержащихся в пузырьках (N_{vac}) в зависимости от температуры (T_a) и атмосферы (А) БТС

T_a , [°C]	А	d_n , [нм]	N_n , [см ⁻²]	N_{vac} , [см ⁻²]
800	N ₂	6.1	1.2×10^{10}	$\sim 7 \times 10^{13}$
900	N ₂	4.5 и 22.7	4.5×10^{10}	$\sim 4.1 \times 10^{14}$
800	O ₂	5.2	1.6×10^{10}	$\sim 6.1 \times 10^{13}$
900	O ₂	4.6	9.7×10^9	$\sim 2.8 \times 10^{13}$

С учетом результатов ПЭМ исследований можно выделить две стадии эволюции пузырей в структуре Si/SiGe/Si при БТО. На первой стадии появляются зародыши, и происходит начальное формирование пузырей, которые абсорбируют значительную часть вакансий. При высокой температуре первая стадия происходит в течение первых секунд отжига. На второй стадии преобладает процесс вызревания Оствальда, который сопровождается интенсивным обменом вакансиями между «малыми» и «большими» пузырьками. Пузыри малых (докритических и близких к критическим) размеров сокращаются; при этом происходит испускание вакансий, которые диффундируют в прилегающих областях и поглощаются пузырьками больших размеров. Если при этом включается дополнительный поток собственных междоузельных атомов (например, при окислении Si [8]), пересекающих слой пузырей, то можно ожидать, что часть вакансий будет рекомбинировать с СМА, что приведет к уменьшению общего количества вакансий в пузырьках, а также к более однородному распределению пузырей по размеру и отсутствию пузырей больших размеров.

Количество СМА, инжектированных в объем кристалла при окислении, зависит от толщины окисленного Si. По данным эллипсометрии, БТО образцов Si/SiGe/Si при 900°C в течение 120 с в атмосфере сухого O₂ приводит к формированию слоя SiO₂ толщиной 7,5 нм, что соответствует инжекции $\sim 8 \times 10^{15}$ см⁻² СМА [8]. Большая часть из этих СМА расходуется в процессах перестройки границы раздела Si/SiO₂, однако часть СМА (~10-

30%) инжектируется вглубь кристалла. В соответствии с данными [8], концентрация инжектированных СМА (N_i) зависит от скорости роста термического окисла (V_{ox}) как, примерно, $N_i \sim V_{ox}^{-1/2}$ [8]. Следовательно, из результатов ПЭМ - исследований образцов, отожженных в различных условиях окисления можно исследовать кинетику и определять фундаментальные константы взаимодействия вакансий и СМА. Результаты исследований демонстрируют также перспективность подхода для измерения пространственного распределения СМА и V в кристаллах Si. При этом контрольные слои SiGe с пузырьками могут быть выращены методом МЛЭ с высокой точностью на различной глубине кристалла.

Заключение

В настоящей работе сформированы сферические пузыри в структурах Si/SiGe/Si, выращенных методом МЛЭ, имплантированных ионами Ge с последующим БТО при 800 – 900 °С. Пузыри имеют нанометровые размеры, и самоорганизованы исключительно в напряженных слоях SiGe. Обнаружено, что размер пузырей увеличивается при отжиге в инертной атмосфере, но уменьшается при отжиге в условиях окисления. Установлено, что особенности эволюции пузырей связаны с инжекцией неравновесных собственных междоузельных атомов при окислении Si. Обсуждаются возможности контроля точечных дефектов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Дж. Л. Хансену за помощь при выращивании исходных структур методом МЛЭ. Работа выполнялась при частичной финансовой поддержке БРФФИ в рамках проекта T05-020.

Список литературы

1. Jones K.S.e.a. // Appl. Phys.A - 1988. - V. 45. - С.1.
2. Nielsen B. e.a. // J. Appl. Phys. - 1993. - V.74. - P.1636.
3. Holland O.W. // Mat.Sci.Eng.A - 1998. - V.253. - P.240.
4. Gaiduk P.I. e.a. // Phys.Rev.B - 2003. - V. 67. - 235310.
5. Gaiduk P.I. e.a. // Phys.Rev.B - 2003. - V. 67. - 235311.
6. Gaiduk P.I. e.a. // Physica.B.- 2003. - V. 340-342. - P. 813.
7. Гайдук П.И. и др.// "ВИТТ-2003" / Матер. V Межд. конф. Минск, Изд. БГУ, С. 111.
8. Hu S.M. // Mat.Sci.Eng.R - 1994. - V.13. - P.105.
9. Loretto M.H. Electron beam analysis of materials. - NY.: Chapman and Hall Ltd, 1988. - 210 p.
10. Ostwald W. // Z.Phys.Chem.(Leipzig).-1900. - V.34. - P.495

INTERACTION OF INTERSTITIALS AND NANOVoids IN Si/SiGe/Si STRUCTURES

P.I.Gaiduk¹, A.N.Larsen²

¹Department of Physical Electronics, BSU, Minsk, Belarus, e-mail: gaiduk@bsu.by

²Department of Physics, University of Aarhus, Denmark

Spherically shaped nanovoids are produced in MBE grown Si/SiGe/Si strained structures with *in-situ* implantation of 1 keV Ge ions followed by RTA at 800 or 900°C. The voids are of nanometer size and are solely assembled inside the thin SiGe layer. The voids grow in size in a nitrogen ambiance and shrink in an oxygen ambiance. The evolution of the voids correlates well with oxidation-induced injection of excess interstitials. Prospects for point defect monitoring are discussed.

СТРУКТУРНЫЕ НАРУШЕНИЯ В ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЯХ ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ НЕОНА

М.В.Гольцев¹⁾, Л.А.Васильева²⁾, В.П.Гольцев²⁾

¹⁾ Белорусский государственный медицинский университет, Беларусь, 220116, г. Минск, пр. Дзержинского 83, тел. + 375172787672, e-mail: mgoltsev@mail.ru

²⁾ Белорусский государственный университет, Беларусь, 220050, г. Минск, пр. Ф. Скорины, 4, тел. + 375172208893, e-mail: Victor@phys.bsu.unibel.by

Используя метод рентгеноструктурного анализа и тесты на микротвердость изложены результаты по выяснению влияния флюенса ионного облучения ^{22}Ne с энергией 230 МэВ и пластической деформации хромоникелевой стали типа X18H10T на тонкую структуру и упрочнение материала.

Введение

Хромоникелевые стали аустенитного класса типа X18H10T получили наиболее широкое распространение в машиностроении, приборостроении, медицинском инструментарии и аппаратах и др. Аустенитные стали обладают высокой жаропрочностью и окислительной стойкостью вплоть до температур 850-950К, коррозионной стойкостью в химически активных средах, хорошей свариваемостью и пластичностью. Типовая термическая обработка гомогенных сталей X18H10T заключается в нагреве до температур 1050-1100°C с охлаждением в воде или на воздухе (аустенизация). Однако, кроме основной аустенитной γ -фазы в сталях при деформации может появляться α -фаза, что снижает жаропрочность.

В последнее время все шире применяется метод модификации поверхности подобных материалов облучением пучками тяжелых ионов [1, 2], что является также важным разделом фундаментальных и прикладных исследований в области физики конденсированного состояния.

В данной работе изложены результаты исследования влияния облучения ионами неона с различными флюенсами на остаточные напряжения и эффект упрочнения стали X18H10T.

Методика эксперимента

Исследование свойств хромоникелевых сталей проводилось на сталях типа OX18H10T, содержащих С – 0,034; Ni – 9,75; Cr – 18,9; Mn – 1,61; Ti – 0,53; Si – 0,37; P – 0,019; S – 0,015, Fe – ост. (масс.%).

Образцы в виде фольг, толщиной 50-100 мкм, отжигались при температуре 1050°C в течение 1 часа со скоростью охлаждения, обеспечившей структуру аустенита.

Ионную имплантацию осуществляли тяжелыми ионами ^{22}Ne с энергией 230 МэВ на циклотроне У-400 лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флёрва ОИЯИ при температуре $\leq 325\text{K}$. Характеристики облучения рассчитывались с использованием компьютерной программы TRIM-90 (рис.1).

Облучение ионами проводилось в диапазоне флюенса 10^{13} - 10^{16} ион/см², что соответствовало дозам повреждения порядка 10^{-4} - 10^{-2} с.н.а.

Для изучения тонкой структуры использовался рентгеноструктурный анализ. Съёмку проводили

на дифрактометре ДРОН-3 с записью дифрактограмм.

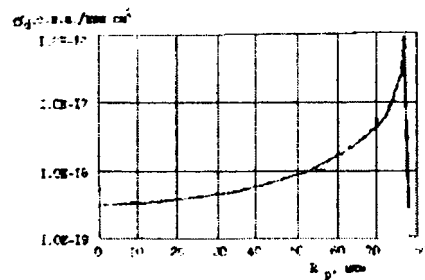


Рис. 1. Сечение образования дефектов σ_d в образцах стали при облучении ионами неона

Для изучения тонкой структуры использовался рентгеноструктурный анализ. Съёмку проводили на дифрактометре ДРОН-3 с записью дифрактограмм. Остаточные напряжения II-го рода и величину блоков мозаик обычно определяют, например, методом аппроксимации по общепринятой методике Курдюмова и Лысака. Указанная методика применима, во-первых, для нетекстурованных мелкозернистых материалов, и, во-вторых, точность ее уменьшается при наложении на исследуемые интерференционные линии других дифракционных эффектов. Поэтому в сложных случаях можно использовать величину истинного физического уширения интерференционной линии как интегральную качественную характеристику напряженного состояния материала [3].

Микротвердость облученных образцов определяли после механических испытаний на условно выбранных по степени деформации трех участках: при практически отсутствующей деформации (головка образца – участок А), равномерной деформации (до достижения предела прочности – участок Б) и сосредоточенной деформации (в месте разрушения – участок В). Запись рентгенограмм производилась с участков Б и В.

Упрочнение стали при имплантации оценивали по изменению микротвердости при нагрузках 0,2 и 0,3Н, а также предела текучести при механических испытаниях на растяжение.

Результаты исследования и их обсуждение

Рентгеновский анализ эталонного и облученных образцов показал, что рентгенограммы, кроме снятой с эталона, содержат интерференционные линии (111), (220) и (311) аустенита и линию (110) феррита (рис.2). Причем, эти линии появляются при установке щелей рентгеновской трубки параллельно продольной оси разрывного образца, и соотношение их интенсивностей меняется по сравнению с эталонным. Так, наиболее интенсивной остается линия (220) аустенита, а линия (311) при флюенсах выше $2 \cdot 10^{14}$ ион/см² ²²Ne размывается. К тому же линия (111) аустенита и линия (110) феррита настолько слиты, что определить интегральную интенсивность любой из них не представляется возможным. Таким образом, пригодной для аппроксимации остается только линия (220) аустенита. Однако, погрешность в определении ее физического уширения велика из-за наличия текстуры и условий съемки.

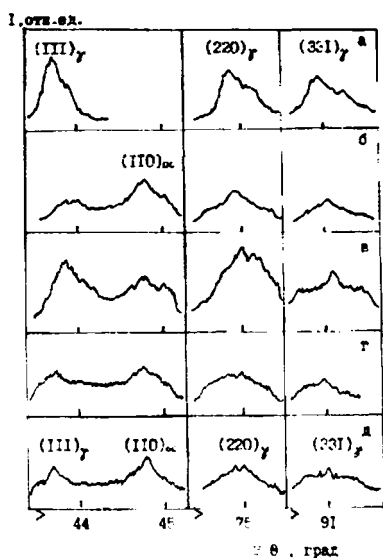


Рис. 2. Фрагменты рентгенограммы от образцов: эталонного (а) и облученных флюенсом (б) - $2 \cdot 10^{13}$, (в) - $2 \cdot 10^{14}$, (г) - $1 \cdot 10^{15}$ и (д) - $8,5 \cdot 10^{15}$ ион/см²

На рис.3 приведены зависимости микротвердости, предела текучести и физического уширения линии (220) от величины флюенса при ионной имплантации. С увеличением флюенса облучения физическое уширение линий (220) и (311) увеличивается. Одновременно с этим возрастает и упрочнение, оцениваемое по величине микротвердости H_d и предела текучести σ_T . Причем, деформация образцов при растяжении приводит к дополнительному эффекту упрочнения, что следует из сравнения кривых 2, 3 и 4. Изменения β (220) хорошо коррелирует с изменением микротвердости рабочей части разрывных образцов. Заметим, что проективный пробег ионов ²²Ne в стали составляет примерно 76мкм (рис.1). Следовательно, для образцов порядка 50 мкм повреждение материала протекает по всему объему образца. Измерение микротвердости на противоположных сторонах образцов подтвердило этот вывод.

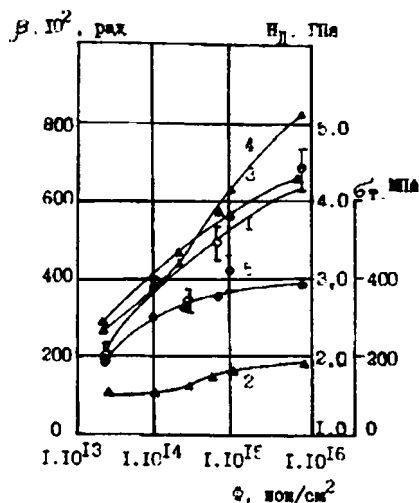


Рис. 3. Влияние облучения ионами ²²Ne на уширение β интерференционных линий стали X18H10T и упрочнение материала H_d и σ_T . 1 - $\beta(220)$; 2 - H_d (не деформир.); 3 - H_d (равномер деформир.); 4 - H_d (сосредот. деформир.); 5 - σ_T .

Упрочнение стали X18H10T связано, как мы предполагаем, с накоплением радиационных дефектов в объеме материала. Отмеченные также эффекты деформационного упрочнения и их корреляция со степенью деформации вызывает дополнительный рост микротвердости и предела текучести.

Кроме того, появление ферритной составляющей в аустенитных сталях типа 18-10 равно как и изменение соотношения интенсивностей интерференционных линий, как известно, имеют место при холодной пластической деформации. Таким образом, оба эти эффекта, наблюдаемые в настоящей работе, могут служить доказательством некоторой аналогии между процессами деформационного и радиационного воздействия.

Заключение

Выполненные исследования изменения предела текучести, микротвердости и тонкой структуры хромоникелевой стали типа OX18H10T после имплантации ионов ²²Ne с энергией 230 МэВ флюенсом $1 \cdot 10^{13} - 10 \cdot 10^{15}$ ион/см² позволили прийти к следующему заключению. Уровень напряжений в стали по мере увеличения флюенса увеличивается, что может быть связано с совместным эффектом микронапряжений II рода и дроблением блоков мозаики. Характер изменения тонкой структуры стали адекватен изменению эффекта упрочнения, оцененного по результатам изменения микротвердости и предела текучести. Пластическая деформация имплантированных образцов дает дополнительный вклад в рамках деформационного упрочнения. Эффекты изменения радиационного повреждения образцов в стали носят объемный характер. Выявлен частичный распад аустенита с образованием α -фазы (феррита).

Список литературы

1. Гольцев М.В., Хофман А. // Материалы III межд. конф. Взаимодействие излучения с твердым телом. – Мн.: БГУ, 1999. – С.42.
2. Гольцев М.В., Хофман А., Ильич Г.К. // Материалы V межд. конф. Взаимодействие излучения с твердым телом. – Мн.: БГУ, 2003. – С.120.

3. Лойко Ю.М., Пархимович В.И. // Металловедение и термическая обработка металлов, под ред. проф. Ковалова Е.Г. – Мн.: - 1965. – С.155.

EFFECT CHANGES OF STRUCTURE OF CHROMIUM-NICKEL STEELS UNDER IMPLANTATION WITH HIGH ENERGY NEON IONS

M.V.Goltsev¹⁾, L.A.Vasiljeva²⁾, V.P.Goltsev²⁾,

¹⁾Belarusian State Medical University, Dzerhynsky Ave. 83, Minsk 220116, Belarus

Tel. +375 17 2787672, e-mail: mgoltsev@mail.ru

²⁾Belarusian State University, F. Scorina Ave. 4, Minsk 220050, Belarus

Tel. +375 17 2208893, e-mail: Victor@phys.bsu.unibel.by

The results of influence of ²²Ne ion irradiation flux with energy 230MeV and plastic deformation of steel X18H10T type on thick structure and strengthening of material by using of X-ray analysis method and microhardness tests are presented.

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ ТИПА ОХ18Н10Т, ОБЛУЧЕННОЙ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ НЕОНА

М.В. Гольцев¹⁾, В.П. Гольцев²⁾, С.В. Гусакова²⁾, Ан. Хофман³⁾

¹⁾Белорусский государственный медицинский университет, Беларусь, 220116, г. Минск, пр. Дзержинского 83, тел. + 375172787672, e-mail: mgoltsev@mail.ru
 Белорусский государственный университет, Беларусь, 220050, г. Минск, пр. Ф. Скорины, 4, тел. + 375172208893

³⁾Объединенный институт ядерных исследований, Россия 141980, г. Дубна, Московская область, тел. + 7962164741

Методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) исследована морфология поверхностных слоев образцов хромоникелевой стали ОХ18Н10Т после имплантации тяжелых ионов ^{22}Ne с энергией 230МэВ в диапазоне флюенсов $2 \cdot 10^{13} - 8,4 \cdot 10^{15}$ ион/см². Обнаружено, что с увеличением флюенса происходит образование специфических, в том числе регулярных, видов топографии поверхности образцов. Морфологические особенности структуры были выявлены при пластической деформации имплантированных образцов, включая состояние разрушения при растяжении.

Введение

Структура и морфология поверхностных слоев при имплантации тяжелых заряженных частиц определяет во многом прочность, пластичность, износ, диффузию, коррозионную стойкость и другие свойства, что, с одной стороны, дает возможность установить особенности радиационного повреждения, а с другой – разработать методы и пути направленного изменения физико-механических свойств кристаллов. В рамках отмеченных выше задач, для исследования целесообразно применять наиболее широко используемую в практике хромоникелевую сталь, относящуюся к аустенитному классу.

Материалы и методика эксперимента

В качестве объекта исследования были выбраны плоские образцы толщиной 50мкм хромоникелевой стали ОХ18Н10Т, подвергнутые аустенизации при температуре 1050°C в течение 1 часа с последующим охлаждением в среде аргона.

Содержание основных элементов было следующим (масс.%): С – 0,034; Cr – 9,75; Ni – 9,75; Ti – 0,57; Si – 0,37; Mn – 1,61; Fe – остальное.

Образцы облучали потоком ионов ^{22}Ne с энергией 230МэВ флюенсом $2 \cdot 10^{13} - 8,4 \cdot 10^{15}$ ион/см² при температуре $\leq 373\text{K}$ на ускорительном комплексе тяжелых ионов Лаборатории ядерных реакций имени Г.Н. Флерова ОИЯИ г. Дубна.

Характеристики облучения, включая сечение образования пар, энергию смещения E_d (29эВ), профиль повреждения и сечение повреждения (σ_d), проективный пробег ионов R_p (~75мкм), дозу повреждения Φ_d ($2,2 \cdot 10^{-5} - 4,73 \cdot 10^{-3}$ с.н.а.) и др. оценивали по компьютерной модернизированной программе STRIM.

Структурно-морфологические исследования и микрорентгеноспектральный анализ состава стальной проводились с использованием растрового электронного комплекса LEO – 1455VP (РЭМ) с разрешающей способностью < 5нм и увеличением до 300тыс. раз.

При необходимости использовали просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ).

Результаты и их обсуждение

Известно, что в основе всех явлений радиационного повреждения твердых тел играют роль процессы образования точечных дефектов в результате смещения атомов из узлов кристаллической решетки и накопления имплантированных и атомов трансмутантов с последующей их эволюцией. Причем, основными эффектами радиационной повреждаемости являются процессы смещения атомов материала из узлов кристаллической решетки. С учетом сказанного и определялся выбор толщины образцов равной 50 мкм, что существенно меньше проективного пробега ионов неона, при энергии которого в 230МэВ, пробег R_p составлял 75 мкм. Таким образом, повреждение стали определялось главным образом образованием точечных дефектов и их возможным объединением в сегрегации, дислокационные петли и другие нарушения структуры.

Начиная с флюенса более $1 \cdot 10^{13}$ ион/см² наблюдается изменение микроструктуры стали, что проявляется повреждением границ зерен, а также появлением впадин и выступов (рис.1 а, б).

С увеличением флюенса до $6,7 \cdot 10^{14}$ ион/см² и более морфология поверхности изменяется более значительно: появляются грубые выступы испещренные трещинами и двойниковым рельефом, проявленным в результате распыления (рис.1 - в). Одновременно с этим было замечено образование вторых фаз.

При высоких флюенсах ($6,7 \cdot 10^{14} - 8,4 \cdot 10^{15}$ ион/см²) наблюдается поврежденная область в поверхностном слое толщиной несколько микрометров. Характерными повреждениями слоя являются периодические нарушения материала, а также глубокие трещины (рис. 2 – а, б).

Подобный характер морфологии изменения структуры при высоких флюенсах, по-видимому, связан с процессами активного распыления поверхности образцов, а также с растрескиванием поверхности в результате значительных микронапряжений в результате облучения тяжелыми ионами неона высокой энергии и предпочтения распыления.

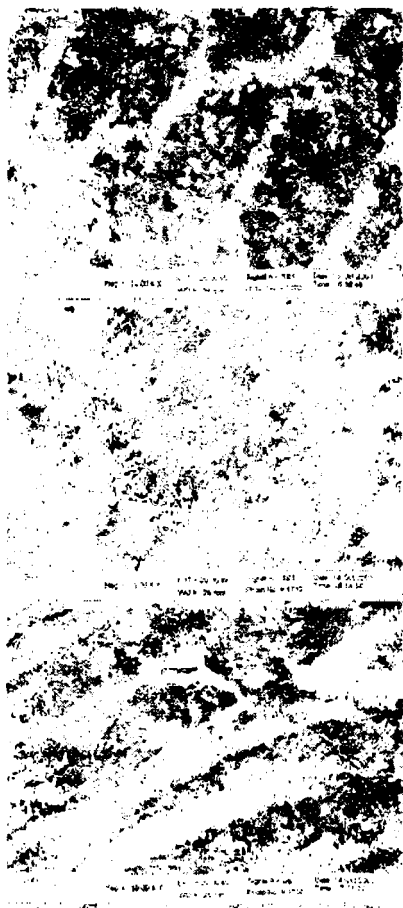


Рис. 1. Поверхность стали после облучения ^{22}Ne флюенсом: а- $2 \cdot 10^{13}$, б- $2 \cdot 10^{14}$, в- $6, 7, 10 \cdot 10^{14}$ ион/см 2



Рис.2. Повреждение поверхности стали после облучения ионами ^{22}Ne флюенсом: а - $1 \cdot 10^{15}$ и б - $8,4 \cdot 10^{15}$ ион/см 2

Вторым важным вопросом было уточнение процесса перераспределения легирующих элементов и стабильности аустенитного состояния

стали ОХ18Н10Т. На рис. 3 представлены спектры МРСА стали в зернах и на границах при облучении ионами ^{22}Ne , а также таблица изменения концентрации основных элементов хромоникелевой стали.

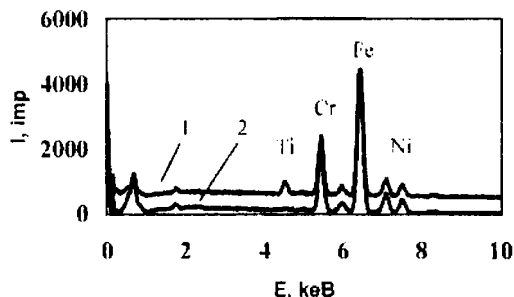


Рис. 3. Спектры МРСА основных элементов стали ОХ18Н10Т после облучения флюенсом ионов ^{22}Ne $1 \cdot 10^{15}$ ион/см 2 в зерне (1), на границе (2)

Таблица
Концентрация основных элементов стали ОХ18Н10Т при облучении ионами ^{22}Ne

Флюенс, ион/см 2		Концентр. элем., % ат.				
		Fe	Cr	Ni	Ti	Si
$2 \cdot 10^{13}$	гр.	71,23	16,82	9,82	1,58	1,35
	зер.	71,93	16,25	9,92	1,22	0,49
$1 \cdot 10^{14}$	гр.	67,63	18,75	8,87	3,70	0,64
	зер.	70,30	18,72	9,29	0,82	0,87
$1 \cdot 10^{15}$	гр.	68,57	17,22	8,86	3,41	0,46
	зер.	70,73	19,24	8,90	0,56	0,44

Рассматривая в совокупности данные рис. 3 и табл. по влиянию облучения высокоэнергетическими ионами ^{22}Ne на элементный состав стали ОХ18Н10Т можно прийти к следующему заключению. Облучение приводит к перераспределению легирующих элементов в объеме материала. Причем, титан и углерод перемещаются в приграничную область, накапливаясь там с образованием карбидов титана TiC , на что указывают электронномикроскопические исследования [1]. Одновременно с этим происходит выделение карбидов хрома Cr_{23}C_6 , которые, судя по спектрам распределения элементов в стали, обогащаются никелем и кремнием. Указанные выделения частиц второй фазы при облучении стали ионами ^{40}Ar отмечались также в работе [2].

Третьим вопросом, изученным при изменении морфологии поверхностных слоев, является изменение характера разрушения облученных образцов при растяжении (рис.4).

Как видно из рис. 4, характер разрушения изменяется от хрупко-вязкого к вязкому при общем радиационном упрочнении стали [1]. Как правило, ионное облучение активирует распад твердых растворов с образованием вторых фаз. Причем, в процессе облучения высокоэнергетическими ионами наблюдается миграция междоузельных атомов и вакансий, первые из которых образуют карбиды, вторые вакансионные поры. Таким образом, наблюдаемое упрочнение является результатом дисперсионного и пузырькового твердения, доля которых связана с флюенсом. При



Рис.4. Морфология изменения структур очагов разрушения при растяжении облученных образцов флюенсами: а – $2 \cdot 10^{13}$, б – $1 \cdot 10^{15}$, в – $8,4 \cdot 10^{15}$ ион/см²

этом известно, что в результате взаимодействия вакансий с полем напряжения возникает высокое вакансионное пересыщение [3].

3. Заключение

Анализ результатов, полученных при изучении морфологии и состава поверхностных слоев хромоникелевой стали OX18H10T, облученной высокоэнергетическими ионами ²²Ne показал, что происходит распад твердого раствора с выделением карбидов типа Cr₂₃C₆ и TiC. На образцах стали образуется поверхностный рельеф в виде впадин и выступов, повреждения границ зерен. Наблюдаются периодические нарушения структуры, а также глубокие трещины, и предположительно, при высоких флюенсах, вакансионная пористость.

Список литературы

1. Гольцев М.В., Хофман А., Ильич Г.К. // Взаимод. излуч. с твердым телом: Мат. V межд. научной конф. – Мн.: БГУ, 2003. – С.120-122
2. Хофман А., Дидык А.Ю., Кохански Т. и др. // Металлы. 2001, №3. – С.109-114
3. Субботин А.В. О зарождении пор // Атомная энергия. – 1978. – 45, вып.4. – С.276-280

MORFOLOGY OF THE SURFACE OF CHROMIUM-NICKEL STEEL TIPE OX18H10T AFTER NEON ION IRRADIATION

M.V. Goltsev¹, V.P. Goltsev², S.V. Gusacova², A. Hofman³

¹Belarusian State Medical University, Dzerhynsky Ave. 83, Minsk 220116, Belarus
Tel. +375 17 2787672, e-mail: mgoltsev@mail.ru

²Belarusian State University, F. Scorina Ave. 4, Minsk 220050, Belarus
Tel. +375 17 2208893

³United Institute of Nuclear Researches, 141980, Dubna, Moscow reg., Russia
Tel. +7962164741

The morphology of surface layers of Cr-Ni steel OX18H10T type samples after implantation by heavy ions ²²Ne with energy 230MeV in fluence range $2 \cdot 10^{13}$ – $8,4 \cdot 10^{15}$ ion/cm² was tested by scanning electron microscopy and X-ray microanalysis methods. The foundation of specific types of surface topography, include regular types, with increasing of fluence was founded. The morphology specifics of structure were founded during plastic deformation of implanted samples as well as destruction state during elongation.

УПРОЧНЕНИЕ И МОРФОЛОГИЯ ЦИРКОНИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИОНОВ АРГОНА СВЕРХВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

М.В.Гольцев¹⁾, А.Хофман²⁾, В.П.Гольцев³⁾

¹⁾Белорусский государственный медицинский университет, Беларусь, 220116, г. Минск, пр. Дзержинского 83, тел. + 375172787672, e-mail: mgoltsev@mail.ru

²⁾Объединенный институт ядерных исследований, Россия 141980, г. Дубна, Московская область, тел. + 7962164741

³⁾Белорусский государственный университет, Беларусь, 220050, г. Минск, пр. Ф. Скорины, 4, тел. + 375172208893, e-mail: Victor@phys.bsu.unibel.by

Методами растровой электронной микроскопии и механических испытаний на растяжение проведено изучение морфологии и характеристик упрочнения циркония, облученного ионами аргона сверхвысокой энергии 460 МэВ в виде пакета фольг толщиной ≤ 25 мкм. Указанный методический прием позволил исследовать пакет образцов, сравнимый с величиной проективного пробега ионов в материалы и выполнить оценку радиационных эффектов при структурных повреждениях и внедренных ионах.

Введение

Модификация структуры и свойств поверхности с использованием пучков тяжелых ионов является одним из перспективных направлений радиационной физики твердого тела. На сегодняшний день накоплен обширный материал о формировании дислокационной структуры в ГЦК- и ОЦК-металлах, в меньшей степени исследованы металлы с ГПУ-решеткой. Вместе с тем, большой интерес для образцов новой техники представляют данные о радиационных эффектах в цирконии, кристаллизующимся в ГПУ-структуру. С другой стороны важно разделить радиационные эффекты за счет развития структурных нарушений и накопления внутренних ионов.

В настоящее время структурные повреждения и изменение физико-механических свойств широко изучаются с использованием ускорителей тяжелых ионов, что обеспечивает экспрессный метод радиационных испытаний и получение данных о повреждаемости материала и ее альтернативы – модификации свойств. Известно, что уровень радиационных повреждений сложным образом изменяется вдоль траектории ионов. Для построения профиля повреждений довольно часто используются расчетные методы, а для экспериментального изучения радиационных эффектов изменения структуры и свойств – электронно-микроскопические методы. При этом, при исследовании морфологии, применение пакетов фольг имеет ряд преимуществ методического характера [1].

Методика эксперимента

Указанные выше эффекты исследовались на фольгах циркония чистотой $\leq 99,99\%$, облученных ионами аргона-40 с энергией 460 МэВ с использованием облучательного комплекса ОИЯИ. Расчет сечений образования дефектов σ_d , проективный пробег ионов R_p , концентрацию дефектов, другие параметры повреждения оценивались с использованием компьютерной программы STRIM. Для разделения эффектов изменения структуры и свойств от появления повреждений структуры и внедрения ионов использовали метод формирования пакетов из образцов Zr толщиной < 25 мкм суммарной толщиной ~ 100 мкм, что сравнимо с величиной проективного пробега ^{40}Ar в цирконии

($R_p \leq 85$ мкм), первые три из которых работали на «прострел», последний – на «накопление» ионов ^{40}Ar (рис.1). Из рис. 1 следует, что сечение дефектообразования σ_d для первых трех образцов циркония практически не зависит от величины пробега ионов аргона.

Образцы Zr облучались флюенсом $\Phi_i = 3,6 \cdot 10^{17} - 1,6 \cdot 10^{15}$ ион/см² при средней плотности пучка ионов $\phi = 1,2 \cdot 10^{11}$ ион/см² при температуре ~ 325 К.

Морфологию поверхностных образцов изучали с использованием РЭМ LEO-1455VP, упрочнение – по результатам механических испытаний на разрыв со скоростью деформации $\sim 5,5 \cdot 10^{-5}$ 1/с. Анализ известного уравнения Петча $\sigma_y = \sigma_i + k_y d^{1/2}$, приводит к выводу, что наиболее чувствительным к упрочнению является предел текучести, а не предел прочности, в связи с чем, мы оценивали радиационное упрочнение по изменению текучести $\Delta\sigma_{0,2}$. При необходимости использовались также тесты на микротвердость с применением микротвердомера ПМТ-3 с индентером Виккерса.

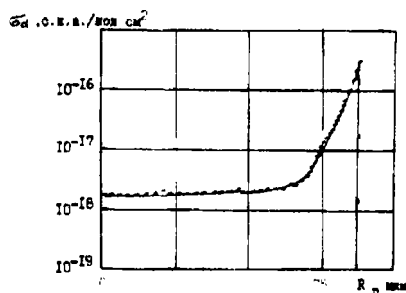


Рис.1. Профиль повреждения пакета Zr при облучении ионами ^{40}Ar с энергией 460 МэВ

Результаты и их обсуждение

Определение предела текучести ($\sigma_{0,2}$) в зависимости от характера радиационного повреждения образцов циркония приведены на рис. 2. Видно, что зависимость предела текучести (предел текучести циркония в исходном состоянии составлял ~ 200 МПа) от флюенса имеет сложный характер, однако она коррелирует с имеющими место радиационными эффектами изменения

свойств. Образцы с повреждением структуры имеют меньшее изменение текучести по сравнению с образцами, содержащими внедренные ионы. В первом случае изменение $\Delta\sigma_{0,2}$ составляет для различных доз повреждения, находящихся в диапазоне $8 \cdot 10^{-4} - 5,5 \cdot 10^{-3}$ с.н.а. от 18 до 32%. Изменение предела текучести образцов, содержащих внедренные ионы ^{40}Ag в диапазоне флюенсов $3,6 \cdot 10^{14} - 1,6 \cdot 10^{15}$ ион/см² составляет от 36 до 50%. Заметим также, что доза повреждения D , с.н.а. легко определяется из данных рис. 1., как $D = \sigma_d \cdot \Phi_{i..}$. Таким образом, характер изменения предела текучести $\sigma_{0,2}$ при воздействии пучка ионов ^{40}Ag , определяет эффект упрочнения материала, что ведет к потере пластичности (в нашем случае максимальное снижение относительного удлинения при разрыве достигает 3%) и охрупчиванию, что в итоге может приводить к преждевременному разрушению.

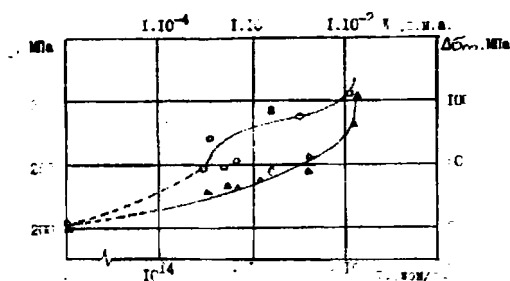


Рис. 2. Зависимость изменения предела текучести $\sigma_{0,2}$ (а) и $\Delta\sigma_{0,2}$ (б) циркония при облучении ионами ^{40}Ag

Обнаруженная разница в уровнях упрочнения образцов циркония облученных ионами ^{40}Ag «на прострел» и «на накопление» внедренных ионов, может быть связано со структурными нарушениями и изменением состава. Экспериментально установлено, что при облучении высокоэнергетическими ионами, происходит смещение атомов решетки и накопление межузельных атомов в облученном материале, которые весьма подвижны (энергия миграции $10^{-2} - 10^{-1}$ эВ) и быстро образуют скопления, а в итоге дислокационные петли [2]. Замедляясь при движении, ионы образуют ассоциации-кластеры, зародыши пор и сетку газонаполненных пор. Как видно на рис. 2, наибольший эффект упрочнения следует приписать накоплению в объеме ионов и образованию пористости.

Зарождение и рост пор при облучении является процессом, характерным для металлов с различным типом кристаллической решетки [2]. Причем металлы с ГЦК-решеткой подвержены парообразованию в большей степени, чем металлы с ОЦК-решеткой. В группе металлов с ГПУ-решеткой магний имеет большую склонность к парообразованию, а Ti и Zr – демонстрируют высокую стойкость к газовому распуханию.

При воздействии пучков тяжелых ионов на металлы практически всегда протекают процессы изменения рельефа, как следствие распыления [3]. Подобные изменения морфологии приобретают важное значение при интерпретации радиационных эффектов изменения физико-механических свойств металлов. Изменения

морфологии проявляются в появлении впадин и выступов, ямок травления, гребней и фасеток, конусов и пирамид. Причем, как правило, их возникновение связано с различием коэффициентов распыления зерен различной ориентации, зарождения и роста пор и пустот, определяемых наличием границ зерен и других дефектов имеющих или образовавшихся при ионной имплантации.

Рис. 3. Структура, образовавшаяся на образцах циркония, облученных ионами ^{40}Ag «на прострел» - (а, б) и «на накопление» - (в, г)

На рис. 3 приведены типичные структуры, образовавшиеся у образцов циркония в результате бомбардировки ионами ^{40}Ag с энергией 460 МэВ. Видно, что в группе образцов с облучением «на прострел» (рис. 3 – а, б) по мере накопления высокой концентрации дефектов изменение морфологии поверхности характеризуется появлением волнистой структуры в виде гребней. Разрушение образцов протекает с образованием вязкого излома. При накоплении внедренных ионов ^{40}Ag изменение морфологии более сложное (рис. 3 – в, г). По всей поверхности наблюдается фасеточная структура, на отдельных участках которой появляются поперечные трещины и разрывы, связанные с объединением газонаполненных пор. Известно, что в ГПУ-металлах образуются полиэдрические поры, ограниченные плоскостями

(0001), (0110) и (0111) [2]. Причем в этих металлах образуется слоистая поровая структура, в которой плоскости, усеянные порами, чередуются с областями без пор, в которых при повышенных напряжениях образуются надрывы. Разрушение образцов при этом протекает хрупко.

Заключение

При облучении образцов циркония ионами ^{40}Ar сверхвысоких энергий 460 МэВ наблюдается упрочнение металла порядка 30-50%. Изменение морфологии в виде волнистых гребней и фасеточной структуры вызвана процессами распыле-

ния. Радиационное и пузырьковое упрочнения приводят к уменьшению пластичности и вязкохрупкому излому при разрушении.

Список литературы

1. Волобуев А.В., Гузля А.Г., Гусев В.А. и др. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физ. радиац. поврежд. и радиац. материал. – 1979. Вып.1 – С.47.
2. Зеленская В.Ф., Неклюдов И.М., Черняева Т.П. Радиационные дефекты и распухание металлов. – Киев. : Наукова Думка, 1988. 296 с.
3. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Вып. II. Под ред. Р.Бериша. – М. : Мир, 1986. – 488 с.

STRENGTHEN AND MORFOLOGY OF ZIRCONUM IRRADIATED WITH HEAVY SUPERHIGH ENERGY IONS ARGONUM

M.V.Goltsev¹, A.Hofman², V.P.Goltsev¹,

¹Belarusian State Medical University, Dzerhynsky Ave. 83, Minsk 220116, Belarus
Tel. +375 17 2787672, e-mail: mgoltsev@mail.ru

²United Institute of Nuclear Researches, 141980, Dubna, Moskow reg., Russia
Tel. +7962164741

³Belarusian State University, F. Scorina Ave. 4, Minsk 220050, Belarus
Tel. +375 17 2208893, e-mail: Victor@phys.bsu.unibel.by

The morphology and strengthening characteristics of Zr foils packet less then 25mkm thickness irradiated by Arions of extra high energy of 460MeV have been investigated by scanning electronic microscopy and mechanical tests methods. This methodical way allowed us to test the packet of samples correlated with the projecting run of ions into the materials and to execute the estimation of radiation effects in structural damages and implanted ions.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННО-ЛЕГИРОВАННЫХ ПЛЕНОК БЕЗМЕТАЛЬНОГО ФТАЛОЦИАНИНА

В.К.Долгий, А.Е.Почтенный, А.Л.Пархимович
Белорусский государственный технологический университет
Ул. Свердлова 13а, 220050 Минск, Беларусь, E-mail: pae@tut.by

Экспериментально исследованы зависимости проводимости, ее энергии активации и туннельного множителя пленок безметаллового фталоцианина от дозы положительных ионов железа энергией 15 keV. Экспериментальные данные сопоставлены с расчетами по двухуровневой модели прыжковой проводимости. Показано, что электропроводность ионно-легированных пленок фталоцианина обусловлена прыжковым переносом электронов как по собственным, так и по примесным электронным состояниям.

Введение

Пленки на основе фталоцианинов представляют большой интерес для таких устройств органической электроники, как светоизлучающие диоды, солнечные батареи и газовые сенсоры [1-3]. Ионная имплантация позволяет улучшить характеристики этих устройств [4]. В то же время разработка методик целенаправленного ионно-лучевого модифицирования электронных свойств фталоцианиновых слоев затруднена недостаточным знанием механизмов влияния ионной имплантации на электрофизические свойства фталоцианинов. Целью данной работы является изучение влияния ионно-имплантированного железа на электрофизические свойства пленок безметаллового фталоцианина и сопоставление результатов эксперимента с теоретической моделью прыжковой проводимости в органических материалах с примесями.

Методика эксперимента

Пленки безметаллового фталоцианина (Pc) толщиной 200 нм были термически напылены в вакууме 10^{-2} Па на поликорковые подложки с расправленной системой электродов. Имплантация положительных ионов железа энергией 15 keV осуществлялась на установке с контактно-дуговым ионным источником [5]. Измерения проводимости и ее температурной зависимости в интервале температур 293–368 К проводились методом вольт-

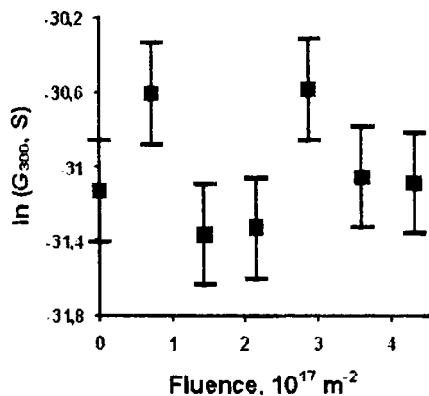


Рис.1. Зависимость проводимости при температуре 300 К пленки фталоцианина от дозы ионно-имплантированного железа

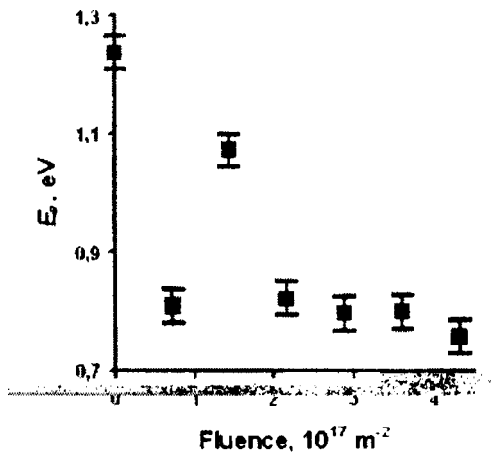


Рис.2. Зависимость энергии активации проводимости пленки фталоцианина от дозы ионно-имплантированного железа

метра-амперметра в вакууме при давлении 10^{-1} Па. Использовалась серия из пяти образцов для каждой дозы ионно-имплантированной примеси. При этом зависимости измеряемого тока от приложенного напряжения подчинялись закону Ома, а проводимость G зависела от температуры T как

$$G = G_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где G_0 – предэкспоненциальный (туннельный) множитель, E_a – энергия активации проводимости, k – постоянная Больцмана.

Согласно расчетам, средний проецированный пробег ионов железа энергией 15 keV в Pc составляет $R_p=18,7$ нм, а средний продольный страгглинг $\Delta R_p=4,2$ нм.

Результаты и обсуждение

На рис. 1–3 приведены экспериментальные зависимости проводимости при комнатной температуре, энергии активации проводимости и туннельного множителя пленок фталоцианина от дозы ионно-имплантированного железа. Все зависимости имеют сложный характер, причем кривые для энергии активации проводимости и туннельного множителя, с одной стороны, и для прово-

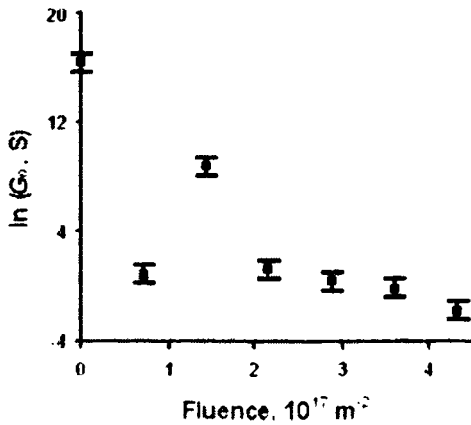


Рис.3. Зависимость туннельного множителя пленки фталоцианина от дозы ионно-имплантированного железа

димости при температуре 300 К, с другой стороны, отличаются качественно.

Интерпретация полученных результатов может быть осуществлена на основе модели двухуровневого прыжкового электропереноса, предложенной ранее для описания влияния адсорбированных примесей на проводимость органических пленок [6,7]. В соответствии с указанной моделью проводимость осуществляется по двум параллельным каналам – собственным и примесным электронным состояниям с радиусами локализации соответственно a_1 и a_2 . В этом случае удельная проводимость

$$\sigma = (\sigma_{0i})_1 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_1 n_1^{1/3}} - \frac{E_{a1}}{kT}\right) + (\sigma_{0i})_2 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_2 n_2^{1/3}} - \frac{E_{a2}}{kT}\right), \quad (2)$$

где

$$(\sigma_{0i})_1 = \frac{0.64 \cdot 16e^2}{\pi \hbar a_1}, \quad (3)$$

$$(\sigma_{0i})_2 = \frac{0.64 \cdot 16e^2}{\pi \hbar a_2}$$

множители, зависящие от радиуса локализации [8]; $\alpha = 1,73$ – перколяционная константа [9]; n_1 и n_2 – концентрации центров локализации, соответствующие собственным и примесным состояниям; E_{a1} и E_{a2} – энергии активации собственной и примесной проводимости соответственно. Величины E_{a1} и E_{a2} определяются соотношениями [10]

$$E_{a1} = \frac{0.99e^2 n_1^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, \quad E_{a2} = \frac{0.99e^2 n_2^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, \quad (4)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость. При характерных для органических материалов малых значений радиуса локализации и длины прыжка электронов следует использовать значение $\epsilon = 1$.

Поскольку примесные уровни образуются за счет отщепления от набора собственных уровней, концентрации центров локализации электронов в собственных и примесных состояниях связаны между собой соотношением

$$n_1 + n_2 = n = \text{const}. \quad (5)$$

При этом температурная зависимость проводимости описывается соотношением (1), а наблюдаемая экспериментально энергия активации проводимости, входящая в это соотношение, и величина туннельного множителя вычисляются как

$$E_a = -\frac{\partial(\ln \sigma)}{\partial(1/kT)}, \quad \sigma_0 = \sigma \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right). \quad (6)$$

Результаты расчетов по двухуровневой модели энергии активации проводимости и самой проводимости приведены на рис.4–5, где пунктирные линии – результаты расчета с учетом только собственных состояний (А–А) и с учетом только примесных состояний (В–В), сплошная линия – расчет по формулам (2)–(6). Под величиной x здесь подразумевается отношение $x = n_2 / n$ – относительная концентрация примеси. Поскольку ионно-имплантированные атомы железа с большей вероятностью образуют связи с адсорбированным кислородом, чем с молекулами фталоцианина, относительная концентрация примеси может быть весьма велика, так как в роли величины n будет выступать концентрация адсорби-

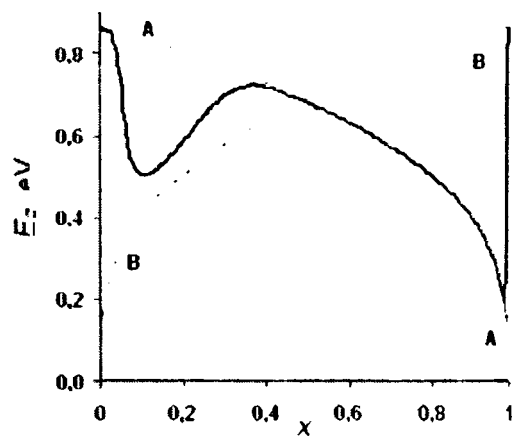


Рис.4. Зависимость энергии активации проводимости от относительной концентрации примеси, рассчитанная по формулам (2)–(6).

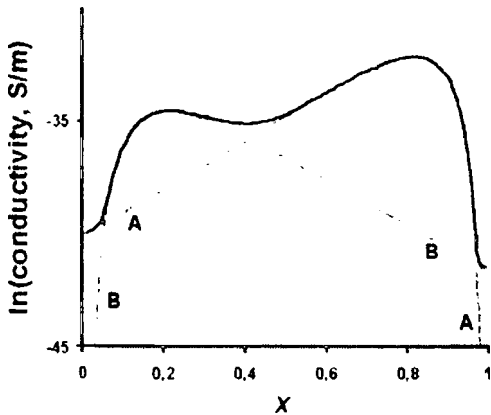


Рис.5. Зависимость проводимости от относительной концентрации примеси, рассчитанная по формулам (2)–(6).

рованных молекул кислорода. Как показывают рисунки 4–5, при очень малых концентрациях примеси перенос электронов осуществляется только по собственным состояниям. Увеличение концентрации примеси приводит к увеличению примесных и, соответственно, уменьшению собственных центров локализации. Происходит перехват уровня Ферми примесными состояниями, которые и обеспечивают электроперенос. Однако дальнейшее увеличение концентрации примеси вновь вызывает переход системы к собственной проводимости. Качественно поведение расчетных и экспериментальных зависимостей (в том числе для предэкспоненциального множителя, расчетная концентрационная зависимость которого здесь не приведена) согласуется. Количественное же сопоставление требует независимо экспериментального определения радиусов локализации электронов, например, методом циклической термодесорбции [11], что планируется в дальнейших исследованиях.

ELECTRICAL CONDUCTION PROPERTIES OF ION-IMPLANTED METAL-FREE PHTHALOCYANINE FILMS

V.K.Dolgiy, A.E.Pochtenny, A.L.Parkhimovich

Belarussian State University of Technology, Sverdlova Str. 13a, 220050 Minsk, Belarus, E-mail:pae@tut.by

The electrical conduction, activation energy and tunneling factor of metal-free phthalocyanine films were measured depends on the fluence of iron positive ions with 15 keV energy. The experimental data was compared with calculation in framework of two-level model of hopping conduction. It is shown that the conduction of ion-implanted phthalocyanine films is provided by electron hopping transport through both intrinsic and impurity electron states.

Заключение

Показано, что характер зависимостей электрофизических свойств пленок фталоцианина от дозы ионно-имплантированного железа может быть объяснен в рамках двухуровневой модели прыжковой проводимости. Установлено также, что в зависимости от концентрации ионно-имплантированного железа проводимость этих пленок может быть обусловлена как независимо собственными либо примесными локализованными электронными состояниями, так и совместной системой собственных и примесных состояний.

Работа выполнялась при финансовой поддержке программ «Наноматериалы и нанотехнологии» (проект ГБ21-066) и «Электроника» (проект ГБ21-119).

Список литературы

1. Forrest S.R. // Chem. Rev. – 1997. – Vol. 97. – P. 1793.
2. Симон Ж., Андре Ж.-Ж. Молекулярные полупроводники. – М.: Мир, 1988. 342 с.
3. Wright J. D. // Progr. Surf. Sci. – 1989. – Vol. 31. – P. 1.
4. Pochtenny A.E., Fedoruk G.G., Ilyushonok I.P. et al. // Electron Technology. – 2000. – Vol. 33. – № 1/2. – P.145.
5. Белый И.М., Бочаров В.Ф., Поплавский В.В., Почтенный А.Е., Ратников Э.В. // А.с. 1625258 СССР.
6. Почтенный А.Е., Мисевич А.В. // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29. – № 1. – С.56.
7. Почтенный А.Е., Лаппо А.Н. // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 31. – № 2. – С.34.
8. Почтенный А.Е., Богомазова Н.В. Физическая электроника и электронные приборы. Часть 2. – Мн.: БГТУ, 2004. – 79 с.
9. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. – М.: Наука, 1979. 416 с.
10. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л., Янчев И.Я. // Письма в ЖЭТФ. – 1971. – Т. 14 – № 5. – С.348.
11. Почтенный А.Е., Сагайдак Д.И., Федорук Г.Г., Мисевич А.В. // Физика твердого тела. – 1996. – Т. 38. – № 8. – С.2592.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ АЗОТА НА СВОЙСТВА КОНСТРУКЦИОННОГО ГРАФИТА

М.Г.Иванов¹⁾, Н.В.Гаврилов²⁾, Т.А.Белых²⁾, С.Я.Бецоффен³⁾, Е.А.Лигачева³⁾,
А.А.Сафронов³⁾, А.Е.Лигачев⁴⁾, В.В.Сохорева⁵⁾

¹⁾Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск.

²⁾Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург.

³⁾Московский авиационный технологический институт им. К.Э. Циолковского, г. Москва.

⁴⁾Центр естественно-научных исследований института общей физики РАН, г. Москва.
Ligachev@tochka.ru.

⁵⁾Научно-исследовательский институт ядерной физики, г. Томск

Изучено влияние облучения ионами азота (30 кВ , $10^{16}\text{-}10^{18} \text{ см}^{-2}$) на элементный состав, топографию поверхности и структуру приповерхностного слоя конструкционного графита.

Введение

Для повышения адгезионной прочности покрытий различного типа к поверхности конструкционного графита перспективным является её обработка заряженными частицами (электронами, ионами, потоками плазмы). Во многих случаях такой процесс обработки поверхности можно совместить с операцией нанесения покрытия в вакууме.

В настоящей работе изучено влияние обработки поверхности графита потоками ионов азота на элементный состав и структуру приповерхностного слоя, а также топографию поверхности графита до и после ионно-лучевой обработки.

Методика эксперимента

Облучение графита ионами азота осуществляли с помощью плазменного источника ионов с полым катодом, разработанного в Институте электрофизики УрО РАН. Ионный источник работал как в импульсно-периодическом, так и в непрерывном режимах генерации пучка. Режим с длительностью импульса 1 мс и импульсной плотностью тока 3 мА/см^2 использовался при наборе малых доз облучения. Большие дозы были получены в непрерывном режиме при плотности тока пучка $0,3 \text{ мА/см}^2$. Ускоряющее напряжение источника составляло 30 кВ. Облучение проводили в вакуумной камере при давлении остаточных газов не выше $3 \cdot 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ Рабочий газ (азот) подавался в ионный источник. Давление газа в вакуумной камере при работе источника составляло $3\text{-}5 \cdot 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$ Пучок ионов азота содержал в примерно равных количествах как атомарные, так и молекулярные однозарядные ионы. Доза ионов варьировалась от 10^{15} до $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

Топографию поверхности графита исследовали с помощью растрового электронного микроскопа фирмы Philips.

Элементный состав приповерхностного слоя определялся с помощью метода резерфордовского обратного рассеяния α -частиц POP (энергия $E_0 \approx 1,7 \text{ МэВ}$), рассеянных на угол $\Theta = 170^\circ$. Профили концентрации элементов извлекались из энергетических спектров обратного рассеяния с помощью программы математического моделирования SIMRA со степенью подгонки $\chi^2 \geq 1$.

Размеры кристаллита L_a и межплоскостное расстояние d_{002} графита определяли с помощью

рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 на отфильтрованном медном излучении.

Результаты и их обсуждение

Элементный состав. С увеличением дозы облучаемых ионов (в данном интервале доз) глубина проникновения ионов увеличивается на 10-15% по сравнению с минимальной дозой облучения (рис.1) и достигает порядка 80 нм при дозе 10^{18} см^{-2} .

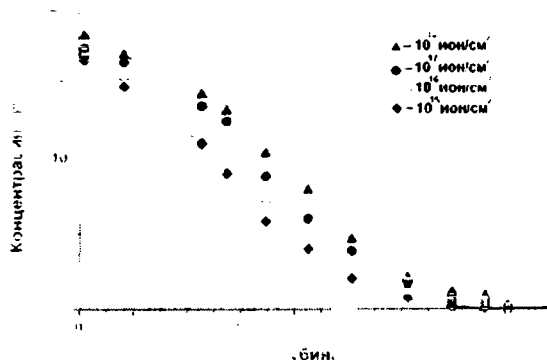


Рис.1. Изменение концентрации ионов в графите по глубине приповерхностного слоя от дозы ионного облучения

При дозе 10^{18} см^{-2} в графите в качестве примеси присутствует железо (из-за распыления поверхности электрода, на котором находится облучаемый образец графита) и кислород, который в адсорбированном виде, находится на облучаемой поверхности графита и, являясь атомами отдачи, под действием ионов азота внедряется в приповерхностный слой (рис.2).

Параметры структуры. В результате ионного облучения (рис.3) межплоскостное расстояние d_{002} характеризуется двумя значениями, возникновение которых связано с разломом базисных плоскостей графита и частичном их смещении относительно исходного состояния с образованием двух плоскостей интерференции (рис.4).

Существование различий между двумя равносильными плоскостями интерференции наблюдается до доз $10^{18}\text{-}2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, дальнейший рост дозы приводит к исчезновению этих различий и измеряемое значение d_{002} , скорее всего, соответствует межплоскостному расстоянию приповерхност-

ного слоя, находящегося в аморфном состоянии. С ростом дозы выше $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ диаметр кристаллитов L_a уменьшается вследствие возможного разрушения связей гексагонов и смещения базисных плоскостей графита относительно друг друга (рис.5).

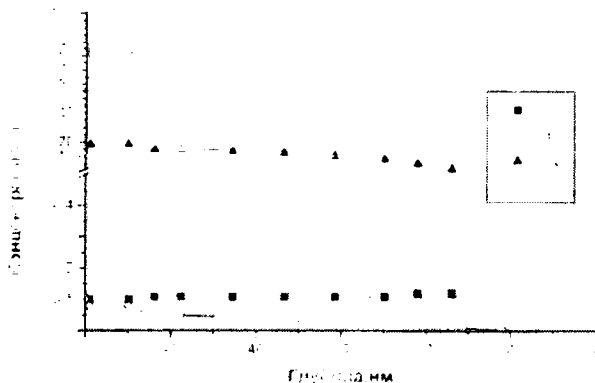


Рис.2. Изменение концентрации примесных элементов в приповерхностном слое графита после ионного облучения

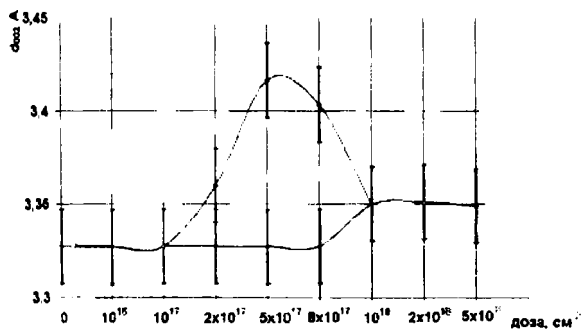


Рис.3. Зависимость межплоскостного расстояния d_{002} от дозы ионного облучения.

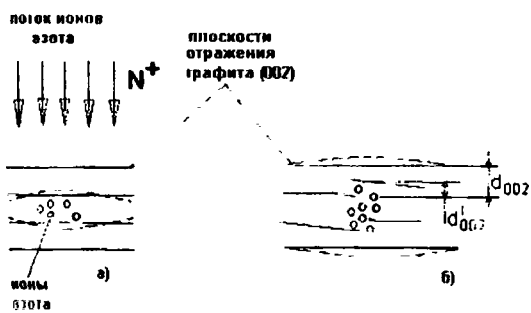


Рис.4. Модель структуры приповерхностного слоя графита под воздействием ионного облучения.
 а - начальный момент облучения (доза $< 10^{16}$ ион/см²)
 б - структура приповерхностного слоя (доза $\approx 2 \cdot 10^{17} - 10^{18}$ ион/см²)

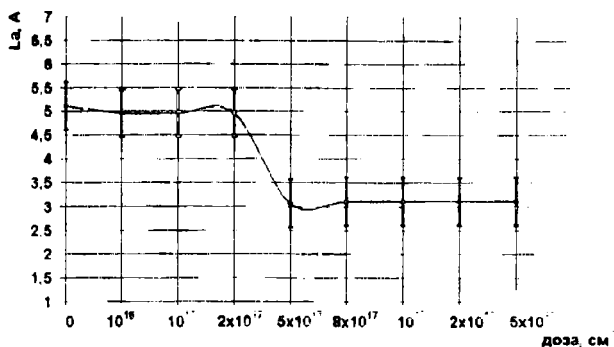


Рис.5. Зависимость размера кристаллитов L_a от дозы ионного облучения

Топография поверхности. С ростом дозы облучения на поверхности графита увеличивается количество кратеров (рис.6), причем количество небольших по диаметру кратеров уменьшается, а число крупных увеличивается.



Рис.6. Топография поверхности графита после облучения ионами азота
 а - 10^{16} ион/см²
 б - $2 \cdot 10^{17}$ ион/см², с большими кратерами

При помощи программы Image Pro Plus 4.0 выполнена оценка изменений параметра L_a кристаллитов, находящихся на облученной поверхности графита, по контрастности темных и более светлых областей, которые коррелируют со структурой поверхности. С ростом дозы ионного облучения уменьшается диаметр упорядоченных областей, кристаллиты разрушаются и увеличивается количество аморфной фазы. Количество зон с кристаллической структурой при дозе $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ достигает минимального значения равного 5-10%.

Заключение

Изучены топография поверхности, элементный состав и структура приповерхностного конструкционного графита, подвергнутого облучению низкоэнергетическими ионами азота. Максималь-

ная глубина проникновения ионов азота в графит не превышает 80 нм (при $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$). Предложен механизм возможного изменения межплоскостного расстояния.

INFLUENCE OF IRRADIATION (N+) ON PROPERTIES OF GRAPHITE

M.G.Ivanov¹⁾, N.V.Gavrilov²⁾, T.A.Belih²⁾, S.Y.Betsofen³⁾, E.A.Ligacheva³⁾, A.A.Safronov³⁾,
A.E.Ligachev⁴⁾, V.V.Sohoreva⁵⁾

¹⁾*Inst. of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Tomsk.*

²⁾*Inst. of Electrophysics UB RAS, Ekaterinburg.*

³⁾*Moscow Aviation Technological Institute, Moscow.*

⁴⁾*The centre of naturally scientific researches of institute to the general physics of RAS, Moscow,
Ligachev@tochka.ru.*

⁵⁾*Institute of nuclear physics, Tomsk.*

It is investigated influence of an irradiation by ions of nitrogen (30 keV, 10^{16} - 10^{18} cm^{-2}) on element structure, topography of a surface and structure under surface layer of constructional graphite

ФОТОННАЯ АКТИВАЦИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ

В.М.Иевлев¹⁾, С.Б.Кушчев¹⁾, А.Н.Латышев²⁾, Т.Л.Тураева¹⁾, Ю.А.Обвинцев¹⁾, Е.Н.Фёдорова¹⁾, Ю.В.Горожанкин¹⁾, С.А.Солдатенко¹⁾, А.А.Синельников¹⁾, В.В.Вавилова³⁾, Ю.К.Ковнеристый³⁾, Н.А.Палий³⁾

¹⁾Воронежский государственный технический университет,
394026, Воронеж, Московский просп., 14, тел. (0732)46-13-79, e-mail: ievlev@ns1.vstu.ac.ru

²⁾Воронежский государственный университет,
394006, Воронеж, Университетская пл., 1, e-mail: latyshev@phys.vsu.ru

³⁾Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук, 119991, Москва, Ленинский просп., 49, e-mail:
yukovn@ultra.imet.ac.ru

В представленной работе показана возможность ускоренного синтеза силицидов в плёночных гетероструктурах Si - Me (Me: Pt, Pd, Ni, Ir, Mo, Ti), карбидов кремния и металлов на примере системы W - C, однофазных плёнок оксидов (PbTiO₃), нанокристаллизации аморфных сплавов системы Fe-P-Mn-V в результате импульсной фотонной обработки (ИФО) излучением мощных ксеноновых ламп (0,2 - 1,2 мкм) по сравнению с быстрым термическим отжигом (ТО).

Сделана количественная оценка эффекта ИФО в процессе рекристаллизации поликристаллических плёнок Au и Pt в эквивалентных термических условиях с ТО.

Для объяснения эффекта фотонной активации предложен механизм, в котором ключевая роль отводится активации гиперзвуковых волн, возможной из-за сосуществования фононного и электронного возбуждений, локализованных в наноразмерных областях облучаемого образца.

Введение

Экспериментальные исследования взаимодействия светового излучения с материалами свидетельствуют об эффективности использования различных видов фотонной обработки с целью активации твердофазных процессов. Авторы ряда обзоров, монографий и статей [1 - 3 и др.], посвящённых исследованию воздействия высокоэнергетического лазерного излучения на материалы, демонстрируют возможность получения большого разнообразия структурных и фазовых состояний в приповерхностных слоях металлических материалов, а также связанное с этим многообразие физических свойств. По данным работ последних лет ускорение твердофазных процессов наблюдается и при значительно меньших дозах облучения [4, 5].

В представленной работе иллюстрируется эффект ИФО в ускорении синтеза силицидов в плёночных гетероструктурах Si - Me (Me: Pt, Pd, Ni, Ir, Mo, Ti), карбидов кремния и металлов на примере системы W - C, однофазных плёнок PbTiO₃, в нанокристаллизации аморфных сплавов системы Fe-P-Mn-V.

Поскольку сложность совокупного процесса при твердофазных реакциях в названных системах затрудняет количественную оценку эффекта фотонной обработки было проведено сравнительное исследование рекристаллизации поликристаллических плёнок Au и Pt в эквивалентных термических условиях ИФО и быстрой термообработки (ТО).

ИФО проводили на установке УОЛП-1М излучением импульсных ксеноновых ламп ИНП-16/250 пакетами импульсов длительностью 0,01 с в течение 1-2 с в режимах, обеспечивающих поток поступающей на образец энергии излучения $E_{\text{и}} 2 - 400 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$. Оценка энергии, поступающей на образец при различных значениях тока лампы, проведена калориметрическим методом [6].

Результаты экспериментов

Силициды металлов. Методом ИФО плёнок соответствующих металлов на поверхностях (001) и (111) Si синтезированы силициды Pt, Pd, Ni, Ir, Ti и Mo. Установлено, что при ИФО увеличивается скорость взаимодиффузии исходных компонентов. Высокая скорость процесса (максимальная длительность импульса для синтеза ориентированных высших силицидов не более 2 с) позволяет осуществить синтез плёнок PtSi и Pd₂Si с двухосной текстурой при ИФО не только в вакууме, но и на воздухе. Показано, что последовательность фазовых превращений при ИФО и ТО гетероструктур Si - металл одинакова. Дисперсность силицидов, образующихся при ИФО всегда выше, чем при ТО.

Показана эффективность метода ИФО при синтезе однофазных плёнок сложных силицидов в гетеросистемах Pt-Ni-Si. При ИФО гетероструктуры (111)Si - Ni - Pt, начиная с $E_{\text{и}} = 200 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$, происходит синтез ориентированных высокодисперсных однофазных плёнок сложных силицидов Ni_{1-x}Pt_xSi или Pt_{1-x}Ni_xSi (в зависимости от соотношения толщин плёнок металлов). ТО аналогичных исходных гетероструктур приводит к формированию высокодисперсных ориентированных плёнок сложных силицидов на основе PtSi (Pt_{1-x}Ni_xSi) и NiSi (Ni_{1-x}Pt_xSi), при этом отмечено наличие твердого раствора не вступивших в реакцию металлов.

Карбиды W и Si. Установлены пороговые значения энергии излучения (и температуры) начала образования карбидов вольфрама и синтезирован однофазный нанокристаллический карбид WC с гексагональной решеткой. Установлено, что в эквивалентных термических режимах обработки гетероструктур C-W-C ИФО эффективнее быстрого ТО: выше доля карбидной фазы и больше на порядок величины размер зерен, в исследованном интервале $E_{\text{и}}$ не происходило образование оксидов вольфрама. Последний эффект связывается с присутствием в спектре

излучения ксеноновых ламп ультрафиолетовой составляющей [7].

Показана принципиальная возможность синтеза нанокристаллических плёнок SiC (средний размер кристаллитов 8-12 нм) методом ИФО. Установлено, что независимо от ориентации подложки Si при ИФО во всем исследуемом интервале плотности энергии поступающего на образец светового потока формируются ориентированные пленки SiC с кубической решеткой ($a=0,4358$ нм). Определены ориентационные соотношения между Si и β -SiC: $\{001\}, \{100\}$ SiC || $\{001\}, \{100\}$ Si, $\{111\}, \{1\bar{1}0\}$ SiC || $\{111\}, \{1\bar{1}0\}$ Si.

PbTiO₃. Исследовали синтез плёнок PbTiO₃ из смеси PbO₂ и TiO, нанесённой на обе стороны кремниевой пластины. Как показали расчёты, при облучении светом ксеноновой лампы такого образца его температура устанавливается за время порядка 0.01 с. Перепад температур на облучаемой и необлучаемой сторонах не превышал 2,5 К. Это означает, что за указанное время устанавливается режим теплового баланса, а температура на обеих сторонах практически одинакова. Тем не менее, синтез на облучаемой стороне проходит так, что образуется только одна фаза PbTiO₃, а на необлучаемой стороне формируется смесь фаз PbTiO₃ и Pb₂Ti₂O₇.

Аморфные сплавы системы Fe-P-Mn-V. Эффект ИФО проявляется и при обработке аморфных сплавов. Показана возможность создания кластерной или высокодисперсной нанокристаллических структур с размером нанокристаллитов 2-3 нм в сплавах Fe-P-Mn-V с 3 и 4 ат. % V, т.е. выявления начальных стадий нанокристаллизации аморфных сплавов. После ИФО происходит меньшее упрочнение аморфного сплава, чем после ТО, но с сохранением его пластичности (рис. 1).

Рекристаллизация. Установлено, что в эквивалентных термических условиях ИФО и ТО характерная для плёнок металлов собирательная рекристаллизация проходит активнее в плёнке на облучаемой стороне. Для количественной оценки эффекта по серии электронных микрофотографий были рассчитаны зависимости средней скорости роста зёрен от температуры при ИФО и ТО. Графики зависимости $\ln v$ от $1/T$ и рассчитанные значения энергии активации для плёнок Au и Pt приведены на рис.2.

Полученные результаты для случая ТО соответствуют известным значениям энергии активации для процессов, контролирующих миграцию границ зёрен. В то же время, существенно отличающиеся величины энергии при ИФО (в 1,8 – 3,0 раза ниже, чем при ТО) свидетельствуют об эффекте светового облучения в активации процесса рекристаллизации. Таким образом, при нагреве образцов с помощью ИФО рекристаллизация проходит быстрее и с кажущимся уменьшением энергии активации.

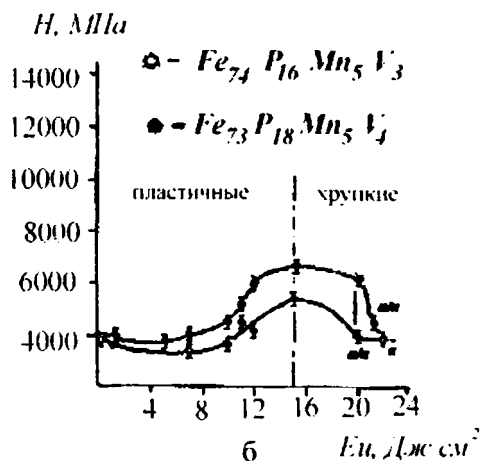
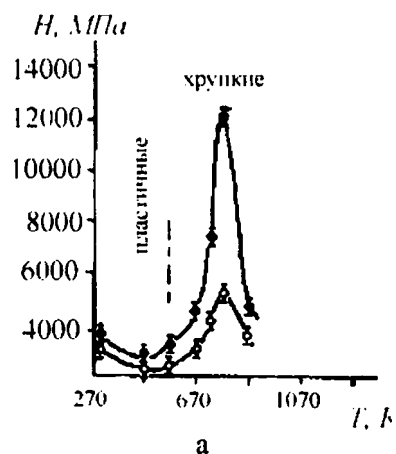


Рис. 1. Зависимости микротвёрдости сплавов Fe-P-Mn-V от температуры отжига (а) и энергии воздействия при ИФО (б).

Возможный механизм ускорения твердофазных превращений при ИФО

При ИФО наряду с термическими процессами происходит возбуждение электронной подсистемы облучаемого металла или сплава. Это возбуждение передается по безизлучательному

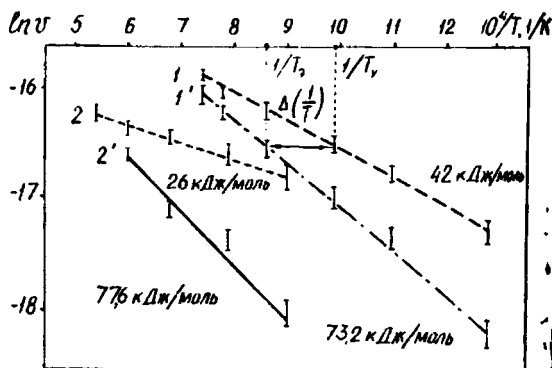


Рис. 2. Зависимости $\ln v$ от $1/T$ при рекристаллизации плёнок: 1, 1' - Au для ИФО и ТО соответственно; 2, 2' - Pt для ИФО и ТО соответственно; $T_y = 1013$ К и $T_y = 1170$ К для плёнок Au после ИФО с $E_i = 120$ Дж/см².

каналу атомам (ионам), причем, сначала возбуждаются те колебательные моды, которые находятся в сильной связи с возбужденными электронными состояниями. Поэтому энергия поглощенного фонона, распределяясь по этим модам, определяет их большую амплитуду колебаний. Таким образом, колебательные моды, находящиеся в сильной связи с центром электронного возбуждения, получают очень большую энергию по сравнению с обычными тепловыми процессами, существующими при термодинамическом равновесии. Эффект таких колебательных мод может проявляться в активации твердофазных процессов, ускорение которых приводит к смещению их начала на оси измеряемых температур в сторону более низких.

Заключение

На основании полученных экспериментальных результатов можно сделать вывод, что активация ИФО синтеза пленок различных материалов (силицидов, сложных оксидов, карбидов) при твердофазном взаимодействии компонентов позволяет ускорить реакции фазообразования, управлять дисперсностью структуры, локализовать у свободной поверхности диффузионные процессы, что открывает перспективы при разработке новых технологий синтеза пленочных материалов и на-

ноструктур в условиях температурного ограничения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 04-03-32458-а, 01-03-32927-а, 02-03-33274а) и программы «Университеты России» (грант № ур.06.01.017).

Список литературы

1. Paustovsky A.V., Shelud'ko V.E. // *Functional Materials*. -1999.- V. 6.- № 5.- P.964.
2. Бровер Г. И., Магомедов М. Г., Бровер А. В., Холодова С. Н., Сидоркина Н. М. // *Вестн. Дон. гос. техн. ун-та.* - 2001. - № 2. - С.42.
3. Деуреченский А.В., Качурин Г.А., Нудаев Е.В., Смирнов Л.С. Импульсный отжиг полупроводниковых материалов. -М.: Наука, 1982. 208 с.
4. Митрофанов А.В., Пудонин Ф.А., Филиппов М.Н. // *Поверхность*. - 1998. - № 1 - С.79.
5. The proceeding of "Photoninduced Material Processing", a symposium of the European Material Research Society (EMRS) Conference from 30 May to 2 June 2000, Strasbourg. *Appl. Surface Sci.* - 2000. - V.168.- № 1-4. - 352 p.
6. Иевлев В.М., Куцев С.Б., Сербин О.В. и др. // Сборник докладов 15 Международного симпозиума «Тонкие пленки в оптике и электронике, ISTFE - 15». Харьков: ННЦ ХФТИ, Констаната, 2003. - С.302.
7. Beleznoi C. et al. Laser-induced desorption of various tungsten oxides on polycrystalline W surfaces. // *Appl. Surface Sci.* - 1999. - V.138/139. - P.512.

PHOTON ACTIVATION OF SOLID - PHASE PROCESSES

V.M.Ievlev¹, S.B.Kushev¹, A.N.Latyshev², T.L.Turaeva¹, Yu.A.Obvintsev¹, E.N.Fedorova¹, Yu.V.Gorozhankin¹, S.A.Soldatenko¹, A.A. Sinelnikov¹, V.V.Vavilova³, Yu.K.Kovneristy³, N.A.Palii³

¹Voronezh State Technical University, 394026,

Voronezh, Moskovskii Prospect, 14, (0732)46-13-79, e-mail: ievlev@ns1.vstu.ac.ru

²Voronezh State University, 394006,

Voronezh, Universitetskaya ploshchad, 1, e-mail: latyshev@phys.vsu.ru

³Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of Russian Academy of Sciences, 119991, Leninskii prosp., 49, e-mail: yukovn@ultra.imet.ac.ru

The paper describes the possibility of accelerated synthesis of silicides in the film heterostructures Si-Me (Me: Pt, Pd, Ni, Ir, Mo, Ti), silicon carbides and metals for the system W-C, single-phase oxide films (PbTiO₃) and nanocrystallization of amorphous alloys in the system Fe-P-Mn-V as a result of powerful xenon lamp irradiation (0.2-1.2μm) in comparison with rapid thermal annealing (TA).

The quantitative evaluation of the PPT effect during recrystallization process of polycrystal films of Au and Pt at the same thermal conditions as for TA is made.

To explain the effect of photon activation, a special mechanism is suggested. In this mechanism the key role is assigned to the hypersonic wave activation which is possible due to coexistence of phonon and electron excitations, localized in nanosized regions of the irradiation sample.

ЭФФЕКТ ФОТОННОЙ АКТИВАЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ СИЛИЦИДОВ В СИСТЕМЕ (111)Si – Ni – Pt

В.М.Иевлев¹⁾, С.А.Солдатенко²⁾, С.Б.Кущев²⁾, Ю.В.Горожанкин²⁾

¹⁾Воронежский государственный университет,

²⁾Воронежский государственный технический университет,

394026, г.Воронеж, Московский пр-кт 14, тел. 8-0732-46-76-33, факс 8-07-2-46-13-79

E-mail: ievlev@ns1.vstu.ac.ru

В представленной работе приведены результаты исследований методами ПЭМ и ОЭС фазового и элементного состава, структуры и ориентации пленок сложных силицидов гетеросистемы (111)Si- Ni-Pt, синтезированных методами импульсной фотонной обработки (ИФО) и термическим отжигом (ТО).

Установлено, что при ИФО гетероструктуры (111)Si – Ni – Pt, при плотности энергии $E_{\text{и}} > 200 \text{ Дж/см}^2$, происходит синтез ориентированных высокодисперсных однофазных пленок сложных силицидов $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Si}$ или $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ (в зависимости от соотношении толщины пленок металлов). Реакция силицидообразования в случае ИФО завершается полностью. При ТО гетероструктуры (111)Si – Ni – Pt в интервале температур 440 – 540 °С формируются высокодисперсные ориентированные однофазные пленки сложного силицида на основе PtSi ($\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$), если соотношение толщины пленок Ni и Pt менее 1:3. В случае большего соотношения формируются двухфазные пленки силицидов на основе PtSi и NiSi ($\text{Ni}_x\text{Pt}_x\text{Si}$). Анализ профилей концентрации элементов, построенных по данным оже-электронной спектроскопии, показал, что с подложкой кремния контактирует силицид на основе Ni. В образцах подвергнутых ТО в отличие от ИФО поверхность $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ покрыта пленкой твердого раствора не вступивших в реакцию металлов.

Установлено, что независимо от вида обработки и температуры субструктура силицидов остается высокодисперсной с размерами субзерен от 10 до 50 нм. Показано, что высокая дисперсность субструктуры обусловлена множественностью эквивалентных азимутальных ориентации силицида. Устойчивость дисперсной структуры силицидов предопределена наиболее оптимальным сопряжением с кремнием и специальными границами между зернами силицида. Задаваемые ориентационными соотношениями на подложке 120-градусные разориентировки зерен, например для PtSi, близки к специальным $0_K = 117,4^\circ (\Sigma=1)$, и $0_K = 62,6^\circ (\Sigma=2)$.

Эффект фотонной активации проявляется в ускорении диффузии и образовании однофазных силицидов $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Si}$ или $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$.

Введение

Эффективность использования импульсной фотонной обработки (ИФО) для формирования систем металлизации на основе силицидов Pt, Pd и Ni была показана в ряде работ [1-4].

Цель данной работы – сравнительное исследование фазовых и субструктурных превращений при ИФО и термическом отжиге (ТО) системы (111)Si – Ni – Pt.

Методика эксперимента

Исходные гетероструктуры (111)Si - Ni - Pt формировались в процессе последовательного магнетронного распыления и конденсации металлов на поверхность (111)Si. При этом толщина пленок Pt и Ni варьировались от 15 до 60 нм.

ИФО проводили в вакууме 10^{-3} Па в интервале значений энергии излучения, поступающей на образец, $E_{\text{и}} = 170 - 220 \text{ Дж/см}^2$ (время облучения – 2 сек).

ТО исходных гетероструктур (111)Si – Ni – Pt проводили в вакууме 10^{-3} Па при температуре 440, 490 и 540 °С в течение 30 мин.

Для выявления эффекта фотонной активации силицидообразования при ИФО были созданы исходные гетероструктуры (111)Si – Ni – Pt с обеих сторон кремниевой пластины в идентичных параметрах конденсации. Облучению подвергалась только одна сторона. Оценочные расчеты температурного режима в этом случае при толщине пластины (111)Si – 450 мкм показали несущественную разницу температуры облученной и необлученной поверхности.

Фазовый состав, структуру и ориентацию исходных и образующихся в результате ИФО и ТО гетероструктур исследовали на электронных мик-

роскопах ЭМВ-100АК и ПРЭМ-200. Распределение элементов по толщине контролировали методом оже-электронной спектроскопии с послынным распылением на установке H551.

Результаты эксперимента

Анализ распределения элементов по толщине исходных гетероструктур (рис. 1) показал, что уже при конденсации на неподогреваемые подложки проходит взаимная диффузия элементов.

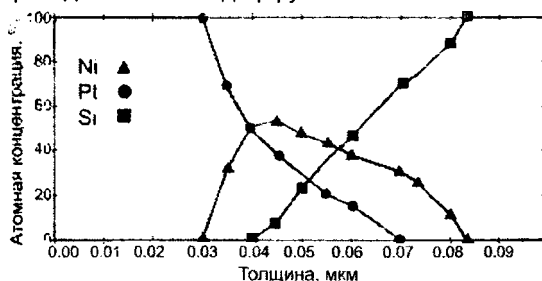


Рис.1. Профиль распределения элементов по толщине исходной гетероструктуры (111)Si – Ni – Pt.

При ИФО гетероструктуры (111)Si – Ni – Pt, начиная со значения $E_{\text{и}} = 200 \text{ Дж/см}^2$, происходит синтез ориентированных высокодисперсных однофазных пленок сложных силицидов $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Si}$ или $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ (в зависимости от соотношения толщины пленок металлов). При суммарной толщине двухслойной металлической пленки около 100 нм реакция силицидообразования в случае ИФО завершается полностью.

При ТО гетероструктуры (111)Si – Ni – Pt в выбранных режимах формируются высокодисперсные ориентированные однофазные пленки сложного силицида на основе PtSi ($\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$),

если соотношение толщины пленок Ni и Pt менее 1:3 (рис.2а). При большем соотношении формировались двухфазные пленки силицидов на основе PtSi и NiSi ($Ni_{1-x}Pt_xSi$) (рис.2б).

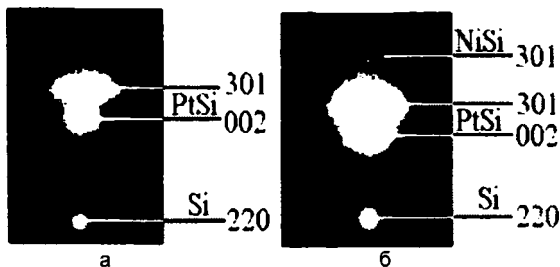


Рис.2. Фрагменты электронограмм образцов, прошедших ТО, а – от исходной системы (111)Si – Ni – Pt с соотношением толщины пленок Ni : Pt менее 1:3, б – с соотношением толщины пленок Ni : Pt более 1:3

Анализ профилей концентрации элементов, построенных по данным оже-электронной спектроскопии, показал, что с подложкой кремния контактирует силицид на основе Ni. Наблюдаемые картины муара (рис.3) в пределах параллельно сопряженных участков обоих силицидов подтверждают расслоение силицидных фаз.

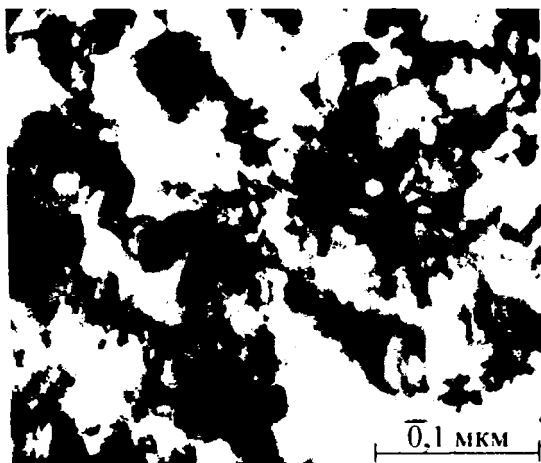


Рис.3. Микрофотография сформированной гетероструктуры (111)Si - $Ni_{1-x}Pt_xSi$ - $Pt_{1-x}Ni_xSi$ при Ni : Pt более 1:3

Кроме того, при ТО, в отличие от ИФО, поверхность $Pt_{1-x}Ni_xSi$ покрыта пленкой твердого раствора не вступивших в реакцию металлов (рис.4).

Замедление и остановка реакции силицидообразования, как показано в работе [5], обусловлены перераспределением кислорода и углерода из зоны реакции в слой твердого раствора Pt-Ni до предела растворимости. Параметры решетки сложных силицидов, полученных в процессе ТО, находятся в зависимости от относительного содержания металлов, определяемого не только исходным соотношением толщины пленок Ni и Pt, но и температурой отжига. Так параметры решетки силицида $Pt_{1-x}Ni_xSi$, полученного при $T_0 = 440^\circ C$ составили: $a = 0,590$ нм, $b = 0,555$ нм, $c = 0,354$ нм, а при $T_0 = 540^\circ C$ - $a = 0,588$ нм, $b = 0,550$ нм, $c = 0,352$ нм. Такое изменение параметров при увеличении температуры отжига

соответствует увеличению содержания Ni в решетке PtSi.

Независимо от вида обработки и температуры субструктура силицидов остается высокодисперсной с размерами зерен от 10 до 50 нм. Высокая дисперсность субструктуры обусловлена тремя эквивалентными азимутальными ориентациями на монокристалле Si

$(010), [100] Ni_{1-x}Pt_xSi (Pt_{1-x}Ni_xSi) \parallel (111), [112], [1\bar{2}1]$ и $[2\bar{1}1] Si$.

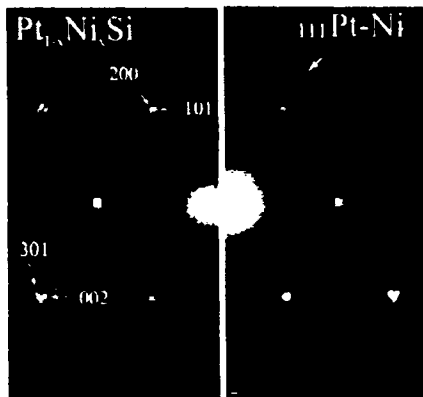


Рис.4. Электронограммы от гетероструктуры сформированной ИФО (слева) и ТО при $T=540^\circ C$ (справа), с соотношением толщины исходных пленок металлов Ni : Pt = 1:3

Задаваемые ориентационными соотношениями на подложке 120-градусные разориентировки зерен, например для PtSi, близки к специальным $\theta_k=117,4^\circ (\Sigma=1)$ и $\theta_k=62,6^\circ (\Sigma=2)$. Наиболее оптимальное сопряжение на межфазной границе и энергетически выгодные межкристаллитные границы обеспечивают устойчивость высокодисперсной субструктуры синтезированных силицидов. В тоже время в матрице ориентированной высокодисперсной субструктуры встречаются кристаллиты силицида того же состава, размер которых (до 1 мкм при температуре отжига $540^\circ C$) значительно превосходит средний размер зерна нанокристаллической матрицы (рис.3). Эти зерна не принадлежат текстуре $\langle 010 \rangle$.

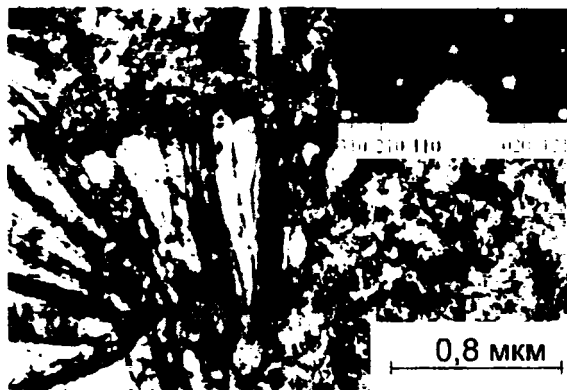


Рис.5. Электронограмма и микрофотография субструктуры пленки $Pt_{1-x}Ni_xSi$ синтезированной методом ИФО при $E_{и} = 200$ Дж/см²

Сопоставление результатов ИФО гетероструктур с облученной и необлученной сторон показа-

ло, что в условиях фотонной активации процесса пленки металлов полностью провзаимодействовали с кремнием, в тоже время при эквивалентных условиях быстрого ТО (на необлученной стороне пластины) сохранилась остаточная пленка твердого раствора Pt-Ni. Такое различие связано с уменьшением тормозящего влияния кислородного и углеродного загрязнения при синтезе силицидов методом ИФО.

Выводы

1. Определены режимы синтеза сложных силицидов системы (111)Si – Ni – Pt методом ИФО. Состав сложных силицидов определяется соотношением толщины исходных пленок металлов.
2. Эффект фотонной активации проявляется в ускорении диффузии и образовании однофазных силицидов $Ni_{1-x}Pt_xSi$ или $Pt_{1-x}Ni_xSi$.
3. Независимо от вида обработки субструктура силицидов остается преимущественно высоко-

кодисперсной с размерами зерен от 10 до 50 нм. Высокая дисперсность субструктуры обусловлена множественностью эквивалентных азимутальных ориентации силицида.

4. Устойчивость дисперсной структуры силицидов предопределена наиболее оптимальным сопряжением с кремнием и специальными границами между зернами силицида.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 04-03-32458-а)

Список литературы

1. Лабунев В.А., Борисенко В.Е., Заровский Д.И. и др. // ЗЭТ - 1985. - №8.(291). - С.27.
2. Иевлев В.М., Куцнев С.Б., Злобин В.П. // ФХОМ.- 1986.- №2.- С.128.
3. Иевлев В.М., Куцнев С.Б., Злобин В.П. и др. // ЭП.- №2(Т) (33). - 1987. - С. 65.
4. Иевлев В.М., Куцнев С.Б. // Вестник ВГУ. Сер. Материаловедение.- Воронеж, 1997.- Вып.1.2.-С.8.
5. Beyers R. // J. Appl. Phys. - 1984.- V.55.- № 1 P.149.

EFFECT OF PHOTON ACTIVATION IN THE FORMATION OF SILICIDES IN THE SYSTEM (111)Si-Ni-Pt

V.M.Ievlev¹, S.A.Soldatenko², S.B.Kushev², Yu.V.Gorozhankin²

¹Voronezh State University,

²Voronezh State Technical University,

394026, Voronezh, Moskovskii prospect 14, tel. 8-0732-46-76-33, fax 8-0732-46-13-79

E- mail: ievlev@ns1.vstu.ac.ru

In the paper the results of TEM and AES studies of the phase and elemental composition, the structure and orientation of compound silicide films of Si-Ni-Pt(111) heterosystem, synthesized by pulse photon treatment method (PPT) and thermal annealing (TA), are presented.

It is stated that during the pulse photon treatment PPT of Si-Ni-Pt(111) heterostructure, starting from $E_p = 200 \text{ J/cm}^2$, the synthesis of highly dispersed single-phase films of compound silicides $Ni_{1-x}Pt_xSi$ or $Pt_{1-x}Ni_xSi$ (depending on the ratio of thicknesses of the metal films) takes place. For the PPT the reaction of silicide formation is complete.

For the thermal annealing (TA) of the heterostructure Si-Ni-Pt(111) in the temperature range of 440-540 °C the highly dispersed oriented single-phase films of PtSi-based compound silicide ($Pt_{1-x}Ni_xSi$) with the ratio of the film thicknesses of Ni and Pt less than 1:3 are formed. In the case of the higher ratio value the two-phase silicide films on the basis of PtSi and NiSi ($Ni_{1-x}Pt_xSi$) are formed. The AES study of concentration profiles of the elements has shown that the Ni-based silicide is in contact with the silicon substrate. In the samples after TA, in contrast to PPT, the $Pt_{1-x}Ni_xSi$ surface is covered by the solid solution film of unreacted metals.

It is stated that the silicide substructure remains highly dispersed irrespective of the type of treatment (with the grain sizes from 10 to 50nm). It is shown that the high substructure dispersity is due to the equivalence of several azimuth orientations of the silicide. The stability of the dispersed structure of the silicide is predetermined by the most optimal conjugation to the silicon and the special boundaries between the silicide grains. The 120° grain misorientations determined by the orientation relationships (for example, for PtSi) are close to the special ones ($\theta_k = 117.4^\circ$ ($\Sigma = 1$) and $\theta_k = 62.6^\circ$ ($\Sigma = 2$)).

The effect of photon activation reveals itself in the diffusion acceleration and the formation of the single-phase silicides $Ni_{1-x}Pt_xSi$ or $Pt_{1-x}Ni_xSi$.

КОНТАКТНЫЕ СВОЙСТВА МЕДИ, ОБЛУЧЕННОЙ ИОНАМИ АРГОНА И АЗОТА

Ч.Карват, А.Вдовяк, Ч.Козак, М.Коласик, П.Жуковски
Люблинский технический университет, Люблин, Польша

В работе исследовано влияние облучения ионами Ar^+ и N_2^+ на контактные свойства меди. Установлено, что имплантация ионов Ar^+ дозой $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и N_2^+ дозой $1,5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ приводит к увеличению контактной твердости поверхности, что уменьшает зависимость величины переходного сопротивления от силы контактного нажатия.

Введение

Электротехническая медь широко используется для изготовления контактов электрических аппаратов. Однако медные контакты обладают рядом недостатков, среди которых наиболее существенными являются образование переходных слоев, вызванное атмосферной коррозией меди с образованием окисных и сульфидных пленок. Эти процессы ускоряются при повышенных температурах, что характерно для работающих электрических аппаратов. Кроме того, на качество работы медных контактных пар существенное влияние могут оказывать низкая граница пластичности и относительно низкая температура плавления.

В аппаратах, предназначенных для работы в цепях низких напряжений ($U_n \leq 400 \text{ В}$) средней мощности ($1 \text{ А} < I_n < 20 \text{ А}$) преимущественно используются контакты точечного типа. При этом зависимость переходного сопротивления R_p контактной пары от силы контактного нажатия F описывается полуэмпирическим выражением [1, 2]:

$$R_p \sim F^{-m} \quad (1)$$

Величина m в формуле (1) зависит от числа точек в которых соприкасаются контактные поверхности, и от характера деформации поверхности контактов. Для точечного контакта и упругой деформации величина m составляет около 1/3. Переход к пластической деформации увеличивает m до ок. 1/2. В случае многоточечного контакта и пластической деформации контактных поверхностей величина m может изменяться от 0,7 до 1,0, причем увеличение числа точек контакта приводит к увеличению параметра m . В случае контактов с покрытием более твердым, чем основной материал, в условиях хрупкого разрушения покрытия величина m может оказаться более единицы [4].

В электрических аппаратах контакты, как правило, прижимают специальные пружины, упругость которых в процессе длительной эксплуатации может уменьшаться, что приводит, в свою очередь, к увеличению переходного сопротивления контактной пары и повышенному тепловыделению на ней. В связи с этим в идеальном аппарате переходное сопротивление должно как можно слабее зависеть от силы контактного нажатия, т.е. в соответствии с выше сказанным контакты должны быть точечными, а деформация контактных поверхностей – упругой. Поскольку предел пластичности для меди достаточно низкий, в случае одноточечных медных контактов можно получить зависимость (1) с $m = 0,5$. С целью уменьшения величины m до ок. 0,33 необходимо увеличить твердость приповерхностного слоя меди. Одним из известных способов увеличения твер-

дости приповерхностных слоев металлов является ионная имплантация.

Методика экспериментов

Для исследований были изготовлены из твердой меди образцы диаметром 26 мм толщиной 3 мм. Поверхность образцов была механически шлифована а затем полирована с помощью алмазной пасты. После обезжиривания для каждого из образцов была измерена зависимость переходного сопротивления от силы контактного нажатия образцового электрода. Образцовый электрод являлся медным контактом покрытым сплавом AgNi. Поверхность контакта являлась сферической с радиусом в 10 мм. Измерения R_p проводились на постоянном токе силой 5 А. Для измерения падения напряжения на контакте медный образец – образцовый электрод использован цифровой вольтметр АРРА 207. Сила контактного нажатия образцового электрода к образцу устанавливалась с помощью специального винта, измерялась тензометром и изменялась от ок. 2 Н до ок. 140 Н.

После измерения зависимостей $R_p(F)$ медные образцы были имплантированы ионами Ar^+ и N_2^+ с энергией ок. 75 кэВ при плотности ионного тока ок. 12 мкА/см^{-2} . Дозы облучения составляли $7,5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, $1,5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Во время имплантации образцы крепились на медном держателе, охлаждаемом водой. При этом их температура не превышала 60°C . После имплантации для каждого из образцов были определены зависимости $R_p(F)$. Для увеличения достоверности результатов измерения проводились в трех разных точках каждого из образцов.

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1, 2 приведены зависимости $R_p(F)$ для образцов, имплантированных ионами Ar^+ и N_2^+ (дозы соответственно $1,5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$), а также зависимости $R_p(F)$ определенные перед имплантацией. На этих же рисунках приведены кусочно-непрерывные аппроксимации экспериментальных зависимостей, полученных методом наименьших квадратов в форме соответствующей выражению (1). Подобные экспериментальные зависимости и их аппроксимации получены и для остальных доз имплантации. Таким образом, для каждой дозы облучения и типа ионов получено по три зависимости $R_p(F)$, считая результаты измерений перед имплантацией, за дозу равную нулю.

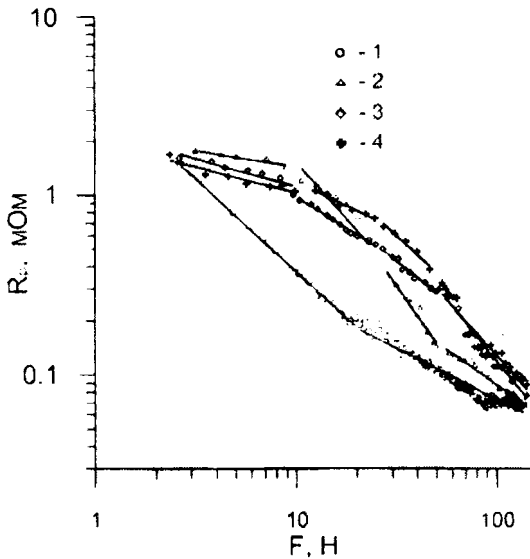


Рис. 1. Зависимость величины переходного сопротивления R_p от силы контактного нажатия для: 1 – исходных образцов, 2, 3, 4 – после имплантации ионами Ag^+ с $E = 75$ кэВ, дозой $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ измеренные в разных точках поверхности

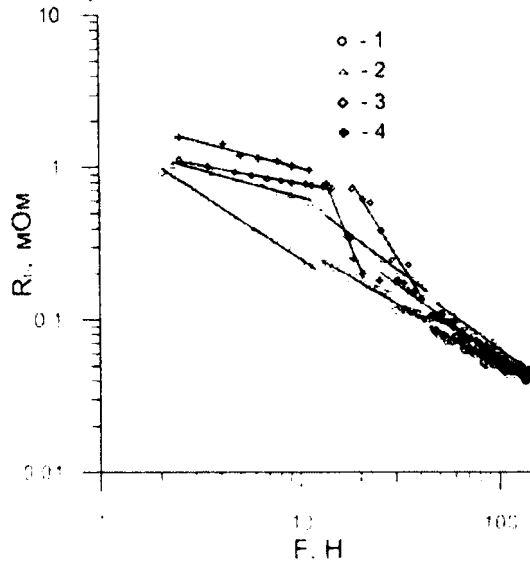


Рис. 2. Зависимость величины переходного сопротивления R_p от силы контактного нажатия для: 1 – исходного образца 2, 3, 4 – после имплантации ионами N_2^+ с $E = 75$ кэВ, дозой $1,5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ измеренные в разных точках поверхности

Поскольку в электрических аппаратах средней мощности величина силы контактного нажатия не превосходит 10Н [3], для анализа величины m (формула 1) был выбран интервал сил $(2 + 10)Н$, а для анализа величины R_p – сила 4 Н. Полученные результаты приведены в таблице и на рис. 3,4.

Таблица
Сравнение электрических свойств медных образцов, имплантированных ионами Ag^+ и N_2^+

Доза 10^{17} см^{-2}	Ионы Ag^+		Ионы N_2^+	
	$m, F \leq 10Н$	$R_p (F = 4Н), \text{МОм}$	$m, F \leq 10Н$	$R_p (F = 4Н), \text{МОм}$
0	1,03	0,68	0,95	0,87
0,75	0,74	0,49	0,58	1,06
1,5	0,72	0,49	0,32	1,1
3,0	0,26	1,40	0,39	0,78

0	1,03	0,68	0,95	0,87
0,75	0,74	0,49	0,58	1,06
1,5	0,72	0,49	0,32	1,1
3,0	0,26	1,40	0,39	0,78

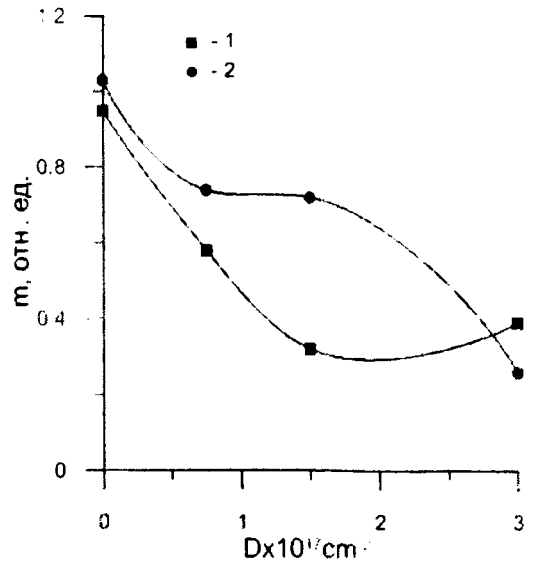


Рис. 3. Зависимость показателя степени m в формуле $R_p = F^{-m}$ от дозы имплантации ($F \leq 10Н$) 1 – ионы N_2^+ , 2 – ионы Ag^+

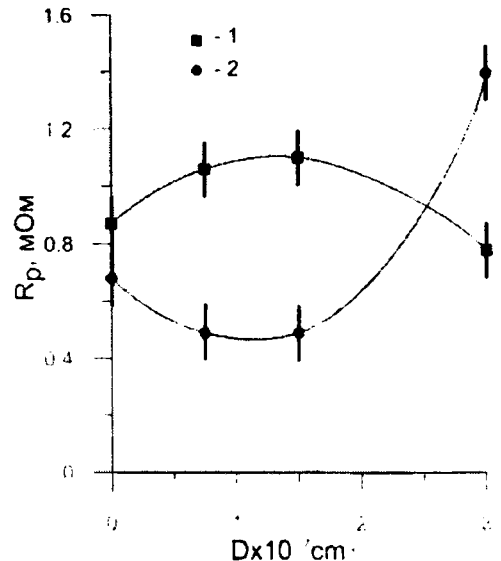


Рис. 4. Зависимость величины переходного сопротивления R_p , измеренного при силе контактного нажатия 4Н от дозы имплантации: 1 – ионы N_2^+ , 2 – ионы Ag^+

Как видно из рис.1, 2 для исходных образцов зависимость R_p от F (для $F < 10Н$) является практически линейной. Это означает, что несмотря на механическую полировку на их поверхности имеются микронеровности, в результате чего наблюдается многоточечный контакт с образцовым электродом ($m \approx 1,0 \pm 0,05$). Ионная имплантация дозой $0,75 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ привела к уменьшению числа точек контакта для ионов Ag^+ и до одной точки для ионов N_2^+ . Мы предполагаем, что это связано с ионным травлением микронеровностей (ионной

полировкой). Увеличение дозы имплантации до $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ для ионов Ar^+ и $1,5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ для N_2^+ приводит к уменьшению величины m до ок. 0,3. Это означает, что контакт становится одноточечным и наблюдается упругая деформация контактной поверхности. Из таблицы 1 и рис. 4 видно, что переходное сопротивление в случае имплантации ионами N_2^+ практически не изменялось в пределах ошибки измерений. При имплантации ионами Ar^+ величина R_p возросла при дозе $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ примерно в два раза.

Как видно из рис. 3, при имплантации ионов N_2^+ , увеличение контактной твердости, т.е. переход к упругой деформации контактной поверхности, достигается при дозе двукратно меньшей, чем для ионов Ar^+ . Это может быть связано с тем, что упрочнение поверхности меди при имплантации ионов Ar^+ происходит путем накопления дефектов структуры. Имплантация ионов N_2^+ сопровождается, кроме накопления дефектов структуры, процессами образования химических соединений медь-азот, что, скорее всего, приводит к уменьшению дозы, необходимой для перехода к упругой деформации контактной поверхности.

О увеличении контактной твердости поверхностных слоев меди, имплантированной ионами Ar^+ и N_2^+ свидетельствуют также наблюдаемые на зависимости $R_p(F)$ (рис. 2) при $F > 10\text{H}$ участки резкого, с $m > 1$ уменьшения величины переходного сопротивления. Такие зависимости для контактных пар из однородных материалов не были известны.

Ранее нами установлено, что величина m может принимать значения больше чем единица в случае контактов, покрытие которых обладает большей твердостью, чем основной материал, а действие больших сил контактного нажатия приводит к хрупкому разрушению покрытия [4].

Список литературы

1. Чунихин А. А.: Электрические аппараты. Москва, Энергоатомиздат, 1988г.
2. Celjński Z.: Materiaoznawstwo elektrotechniczne. Изд. Варшавского технического университета, 1998г.
3. Wdowiak A., Karwat Cz.: // IV International Symposium „New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation” Zakopane, Poland, 2005. -P.262.
4. Karwat Cz., Komarov F.F., Kozak Cz., Łozak M., Romaniuk F., Zukowski P. // Vacuum. – 2003. Vol. 70. № 2-3. - P.221.

CONTACT PROPERTIES OF COPPER BOMBARDED WITH ARGON AND NITROGEN IONS

Cz.Karwat, A.Wdowiak, Cz.Kozak, M.Kolasik, P.Zukowski
Lublin University of Technology, Lublin, Poland

An effect of copper bombardment with Ar^+ and N_2^+ ions on its contact properties has been investigated in the paper. It has been established that implantation of Ar^+ ions with a dose of $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ and of N_2^+ ions with a dose of $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ brings about an increase of contact hardness of the surface, which reduces the dependence of contact resistance on contact pressure force.

ВЛИЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ТК → ЖК И СТРУКТУРУ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ 4-ПЕНТИЛ-4-ЦИАНОДИФЕНИЛА

А.М.Колодинский, В.В.Война, Н.Г.Валько, В.А.Лиопо

Учреждение образования «Гродненский государственный университет им. Янки Купалы»,
230023, г. Гродно, ул. Ожешко, 22. Тел. +375-15-2721508, e-mail: kolo@grsu.by

Исследовалось влияние рентгеновского излучения на структуру твердокристаллической (ТК) и жидкокристаллической (ЖК) фаз 4-пентил-4-цианодифенила, а так же фазовые переходы ТК→ЖК под действием рентгеновского излучения. Используются методы рентгенографического анализа, оптической и политермической микроскопии.

Введение

Действие высокоэнергетического ($>1,0$ МэВ) гамма и протонного излучения, действующего на жидкие кристаллы (ЖК), приводит как к вариациям температур фазовых переходов, так и температурных интервалов существования жидкокристаллического состояния [1 – 3]. При этом наблюдается изменение ряда физических свойств (например, электропроводности) [3]. Ранее было показано, что действие излучения в диапазоне длин волн от 0,5 Å до 10 Å, как правило, приводит к понижению температуры фазового перехода изотропной жидкости в жидкокристаллическое состояние (ИЖ → ЖК) на 1,0 – 1,5 °С [4]. Изучение характера этих воздействий открывает возможность использования жидких кристаллов в качестве индикаторов длительного низкоэнергетического радиационного излучения, а так же необходимо для понимания физических механизмов воздействия рентгеновского излучения на молекулярные системы различного типа. Последнее может позволить разработать средства защиты от ионизирующего излучения.

Методика эксперимента

В качестве объекта исследования был выбран 4-пентил-4-цианодифенил, являющийся нематическим ЖК. Исследование влияния рентгеновского излучения на температуру фазового перехода ТК → ЖК проводилось на плоском препарате, толщина которого не превышала 0,1 мм. Для облучения препарата использовалась установка УРС-1.0, напряжение на трубке 50 кВ при токе в трубке 10 мА (*Cu*-антикатод). Следовательно, препарат подвергался воздействию рентгеновского излучения с диапазоном длин волн 0,5 – 10 Å. Конструкция установки позволяла равномерно облучать весь объем образца и вести наблюдение за состоянием препарата во время облучения. Измерение температурного перехода ТК → ЖК осуществлялось методом политермической поляризационной микроскопии [4]. Закристаллизованный препарат исследовался на микроскопе МП-3 в поляризованном свете при скрещенных николях, что позволило провести морфологические исследования образовавшейся поверхности. Изучение структуры ТК, в который переходил исследуемый ЖК, проводилось на дифрактометре ДРОН-2.0, излучение *Cu* K_{α} -фильтрованное, напряжение на трубке 26 кВ, ток трубки 4 мА.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены фотоснимки поверхности закристаллизованного препарата 4-пентил-4-цианодифенила без и под рентгеновским излучением при соответственно 18 °С. Фотографии получены в проходящем поляризованном свете. Сравнение рис. 1а и 1б показывает, что воздействие излучения на препарат в процессе перехода ЖК → ТК приводит к изменению морфологии поверхности, что в частности иллюстрируется различиями текстур состояния.

Необходимо отметить, что образцы в жидкокристаллической фазе обладали большой областью переохлаждения и для их кристаллизации,

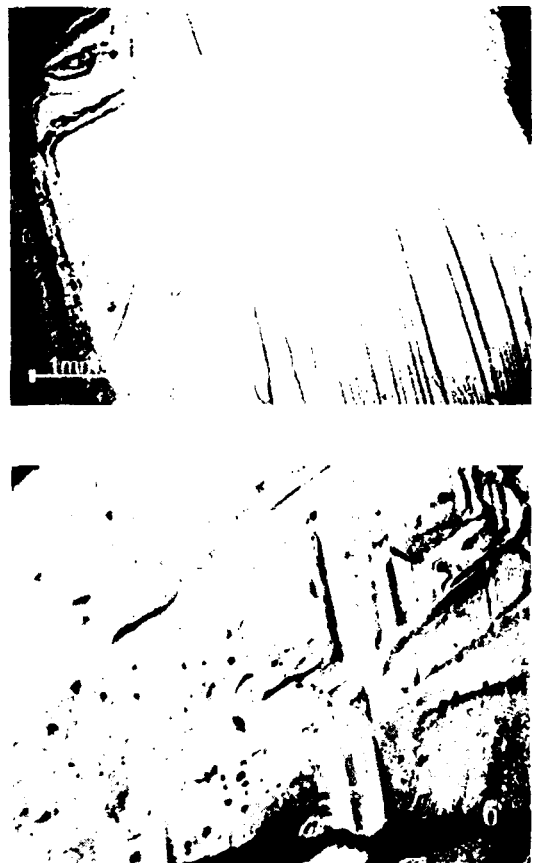


Рис. 1. Поверхности ТК закристаллизованного в поле рентгеновского излучения (а) и контрольного образца (б)

необходимо было вносить затравку.

Установлено, что температура перехода ТК → ЖК в облучаемом образце понизилась на $2,7^\circ$, тогда как для контрольного образца она была постоянной и составляла $22,5^\circ\text{C}$. При многократных циклах плавление – кристаллизация под облучением температура фазового перехода ТК → ЖК не менялась. Температуру перехода ЖК → ТК с достаточной точностью зафиксировать не удалось из-за большой области переохлаждения препарата.

Изучение структурных изменений ТК в зависимости от условий кристаллизации (наличие или отсутствие рентгеновского излучения) проводилось при 18°C . Результаты обработки рентгенограмм исследованных образцов приведены в таблицах 1 – 5, в которых: θ° – брэгговский угол, d – межплоскостное расстояние, $I_{\text{ому}}$ – относительная интенсивность рефлекса.

Таблица 1

Результаты расчета рентгенограммы ТК закристаллизованного без излучения. Время съемки 20 мин.

№	θ°	$d, \text{Å}$	$I_{\text{ому}}$
1	8,125	5,4481	32
2	9,29	4,7698	48
3	10,21	4,344	74
4	11,165	3,9766	100
5	11,75	3,7811	74
6	12,35	3,6001	84
7	13,33	3,3397	48
8	14,085	3,164	45
9	18,79	2,3906	39

Таблица 2

Результаты расчета рентгенограммы ТК при второй съемке. Общее время съемки 70 мин.

№	θ°	$d, \text{Å}$	$I_{\text{ому}}$
1	7,415	5,9664	19
2	8,06	5,4918	6
3	9,25	4,7903	36
4	10,31	4,3023	100
5	11,125	3,9907	25
6	11,665	3,8083	47
7	12,33	3,6058	12
8	14,0	3,1828	5
9	14,5	3,0753	53
10	15,0	2,9751	67
11	15,54	2,8741	5
12	16,58	2,6984	10
13	17,33	2,585	3
14	18,0	2,4918	3
15	18,875	2,3802	21
16	20,375	2,2116	8

№	θ	$d, \text{Å}$	$I_{\text{ому}}$
17	21,375	2,1127	23
18	21,585	2,0931	20
19	22,0	2,0555	8
20	22,665	1,9982	28

Таблица 3

Результаты расчета рентгенограммы ТК при третьей съемке. Общее время съемки 120 мин.

№	θ°	$d, \text{Å}$	$I_{\text{ому}}$
1	5,29	8,3517	5
2	6,08	7,2698	4
3	7,42	5,9624	16
4	8,08	5,4783	7
5	9,29	4,7698	35
6	10,33	4,2941	100
7	11,125	3,9907	23
8	11,665	3,8083	44
9	12,21	3,6407	11
10	14,5	3,0753	43
11	14,915	2,9916	60
12	16,92	2,6457	10
13	17,95	2,4985	4
14	18,875	2,3802	19
15	20,42	2,2069	8
16	21,375	2,1127	20
17	21,585	2,0931	21
18	22,7	1,9953	26

Отметим, что в табл. 1 – 3 приведены результаты расчета рентгенограмм одного и того же образца при одинаковых условиях съемки при различном времени облучения фильтрованным $\text{Cu } K_\alpha$ -излучением. В табл. 4, 5 приведены результаты расчета рентгенограмм того же образца (табл. 1– 3), но перекристаллизованного под белым излучением в течение 80 мин (табл. 4) и второй съемке на ДРОН-2.0 (табл. 5).

Таблица 4

Результаты расчета рентгенограммы ТК подвергнутого действию белого излучения в течение 80 мин. Время съемки 25 мин.

№	θ°	$d, \text{Å}$	$I_{\text{ому}}$
1	4,71	9,3774	5
2	5,5	8,0337	73
3	6,0	7,3664	11
4	6,6	6,6993	4
5	8,08	5,4783	4
6	8,7	5,0905	3
7	9,0	4,9222	5
8	9,4	4,7145	26

№	θ°	$d, \text{Å}$	$I_{\text{отн}}$
9	10,375	4,2756	100
10	10,975	4,0445	36
11	11,25	3,9469	23
12	11,71	3,7939	35
13	12,275	3,6218	12
14	12,665	3,512	9
15	13,915	3,2019	6
16	15,5	2,8813	21
17	16,29	2,7451	11
18	16,9	2,6488	6
19	18,875	2,3802	15
20	21,33	2,1169	21
21	21,625	2,0894	21
22	21,92	2,0626	21

№	θ°	$d, \text{Å}$	$I_{\text{отн}}$
18	21,625	2,0894	31
19	21,975	2,0577	21

Анализ рентгенограмм показывает, что в образцах помимо кристаллической фазы в закристаллизованном образце как без, так и под излучением присутствует аморфная фаза, приводящая к появлению гало в области брэгговских углов $10^\circ - 14^\circ$. Подчеркнем, что повторные пере съемки рентгенограмм одного и того же образца проводились до тех пор, пока последующая рентгенограмма не повторяла предыдущую. Как правило, это происходило после трех часового облучения ТК.

Из табл. 1 – 5 следует, что перекристаллизация препарата под облучением приводит как к исчезновению некоторых рефлексов, так и к появлению новых.

Таблица 5

Результаты расчета рентгенограммы ТК под-вергнутого действию белого излучения. Время повторной съемки 25 мин.

№	θ°	$d, \text{Å}$	$I_{\text{отн}}$
1	4,75	9,2986	4
2	5,42	8,152	72
3	5,99	7,3787	11
4	7,0	6,3182	2
5	9,375	4,727	26
6	10,4	4,2655	100
7	10,92	4,0647	31
8	11,21	3,9608	20
9	11,75	3,7811	28
10	13,525	3,2924	5
11	14,08	3,1651	4
12	15,04	2,9673	5
13	15,56	2,8705	18
14	16,29	2,7451	12
15	16,96	2,6397	6
16	18,92	2,3747	15
17	21,375	2,1127	21

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что рентгеновское излучение влияет на структуру твердой фазы жидкого кристалла (4-пентил-4-цианодифенил) понижает температуру фазового перехода ТК \rightarrow ЖК на $2,7^\circ$, изменяет микроморфологию поверхности образца. Образцы ТК, полученные из ЖК под действием рентгеновского излучения могут приобрести структуру отличную от той, которая получена при затвердевании ЖК без излучения. Следовательно, в изученных препаратах, а также в ЖК других типов, возможны новые кристаллические фазы, обусловленные действием излучения.

Список литературы

1. Косинов Г.А. и др. // Укр. физ. журн. – 1985. – Т. 30. – № 13. – С.1814.
2. Адхамов А.А. и др. // Докл. АН СССР. – 1990. – Т. 313. – № 5. – С.1142.
3. Курило М.П. и др. // Электрохимия. – 1991. – Т. 27. – Вып. 1. – С.102.
4. Колодинский А.М., Война В.В., Гинч С.А. // Вестник ГрГУ. – 1999. – № 2. – Сер. 2. – С.45.

Исследования финансируются МО РБ.

THE INFLUENCE OF X-RADIATION ON THE TEMPERATURE OF THE HC \rightarrow LC PHASE TRANSFORMATIONS AND THE STRUCTURE OF SOLID PHASE OF 4-PENTYL-4-CIANODIFENIL

A.M.Kolodinskiy, V.V.Voina, N.G.Valko, V.A.Liopo
Ynka Kupala State University of Grodno, 22, Ozheshko Street, Grodno, 230023, Belarus.
Tel.: +375-15-272-15-08; e-mail: kolo@grsu.unibel.by

The influence of the X-ray on the structure of hard-crystal (HC) and liquid-crystal (LC) phases of 4-pentyl-4-cianodifenil and HC \rightarrow LC phase transformations under of X-ray was investigated. The methods of X-ray analysis, optical and polythermal microscopy were used.

ПРОНИКНОВЕНИЕ ВОДОРОДА В КРЕМНИЙ ЧЕРЕЗ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ ИМПЛАНТИРОВАННЫЕ СЛОИ

А.С.Левичкая, Н.М.Казючиц, Л.Ф.Макаренко, В.В.Некрашевич
Белорусский государственный университет, г. Минск

Проведены исследования диффузии водорода через высоколегированные слои в объем кремниевой пластины. Для детектирования проникновения водорода в объем кремниевой пластины использовали эффект ускоренного формирования термодоноров. Установлено, что высоколегированный сурьмой слой аккумулирует водород и препятствует его проникновению в объем кремния.

Введение

В процессе высокотемпературных отработок при производстве кремниевых полупроводниковых приборов образуются дефекты и происходит неизбежное загрязнение подложки различными посторонними примесями. Наличие примесей и дефектов в целом отрицательно влияет на эксплуатационные характеристики полупроводниковых приборов.

Хорошо известно пассивирующее действие водорода, уменьшающее количество оборванных связей на поверхности и границах раздела, нейтрализующее электрическую и рекомбинационную активность мелких и глубоких центров в полупроводниках и многие другие эффекты [1]. В связи с этим водородная пассивация может оказаться реально полезным технологическим инструментом в производстве полупроводниковых приборов.

Недостатком водородной пассивации с точки зрения технологии является исчезновение эффекта при высоких температурах, что предполагает ее применение на финишных стадиях производства. Одновременно с этим требуется решение вопросов локального легирования водородом нужных областей и сохранения качества практически готовых приборных структур.

Целью нашего эксперимента было наблюдение влияния высоколегированных слоев на проникновение водорода в объем кремниевой пластины.

Результаты и их обсуждение

Визуализация водорода в объеме кремниевой пластины осуществлялась по ускоренному формированию термодоноров. Как известно, в присутствии атомарного водорода в кремнии ускоряется диффузия атомов кислорода, из которых строятся термодоноры [2]. Таким образом, зная профиль распределения ускоренно сформированных термодоноров, можно оценить глубину проникновения водорода.

Рис. 1 иллюстрирует описанный выше методический подход. На рисунке приведены профили распределения сопротивления растеканию в подложке кремния р-типа проводимости после обработки лицевой поверхности в плазме водорода при $T=260^\circ\text{C}$ в течение 1 часа и последующего отжига при 450°C в течение различных промежутков времени. Уже после 15-минутного отжига формируется легированный термодонорами слой глубиной около 70 мкм, граница которого "движется" вглубь образца. По положению

границы р-п-перехода можно судить о глубине проникновения водорода.

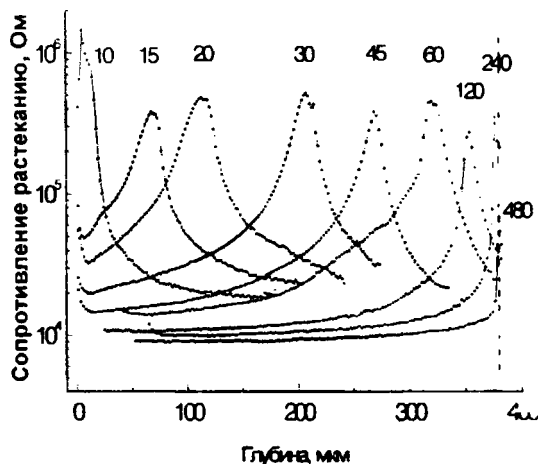


Рис.1. Профили сопротивления растеканию в гидrogenизированном кремнии р-типа после изотермического отжига при $T=450^\circ\text{C}$ [3]; длительность отжига в минутах указана над кривыми

Для эксперимента использовались пластины кремния р- и п- типа проводимости: КДБ-20 и КЭФ-4,5. Три из четырех пластин КЭФ-4,5 толщиной 520 мкм были имплантированы сурьмой с энергией $E=60\text{кэВ}$ и дозами $D_1=470\text{мкКл/см}^2$, $D_2=940\text{мкКл/см}^2$, $D_3=1410\text{мкКл/см}^2$. Активация и разгонка имплантированной примеси проводилась при $T=1220^\circ\text{C}$ в атмосфере кислорода в течение 5 часов. Пластина без имплантации использовалась в качестве контрольной.

Используемые пластины имели высокую и приблизительно равную концентрацию кислорода. На рисунке 2 приведены графики радиального распределения кислорода в пластинах КЭФ-4,5, из которых следует, что количество кислорода на краях пластин значительное меньше. Поэтому для экспериментов вырезались образцы из середины пластины.

Гидrogenизация образцов проводилась при температуре 320°C в течение 4,5 часов. Ток плазмы составлял 1,0 мА, напряжение разряда - 500 В. После гидrogenизации проводился изотермический отжиг образцов на воздухе при температуре 450°C в течение 30 минут. Предварительный контроль процесса формирования термодоноров осуществлялся с помощью измерения слоевого сопротивления на установке ИУС-3. Тип проводимости контролировался с помощью термозонда.

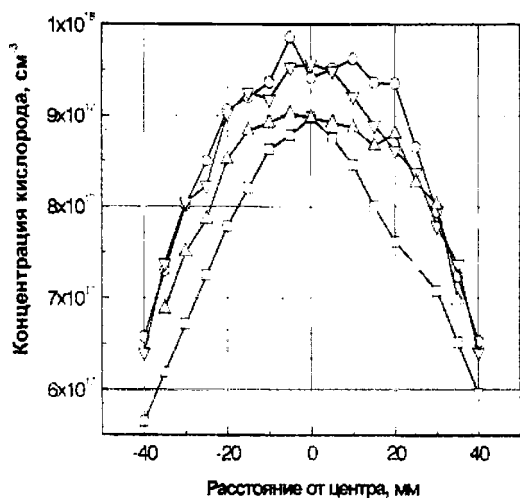


Рис. 2 Профили радиального распределения концентрации кислорода в исходных образцах КЭФ-4,5

На рис.3 приведены профили удельного сопротивления образцов после гидрогенизации при $T=320^\circ\text{C}$ течение 4,5 часов и 30 минутного отжига при 450°C . В контрольном образце наблюдается область пониженного сопротивления со стороны гидрогенизированной поверхности, обусловленная ускоренным формированием термодоноров. Исходя из глубины этой области, проникновение водорода в исходную кремниевую пластину составляет не менее 400 мкм.

При гидрогенизации имплантированных образцов со стороны легированной сурьмой поверхности ускоренного формирования термодоноров в объеме не наблюдается. Область пониженного сопротивления распространяется только на глубину разгонки имплантированной примеси (около 6 мкм). Далее удельное сопротивление резко возрастает до уровня исходной подложки.

При гидрогенизации нелегированной поверхности область пониженного сопротивления распространяется на глубину около 15 мкм. Эта область не может быть связана с автолегированием сурьмой, так как более чем в два раза превышает глубину разгонки, и, следовательно, должна быть приписана другому процессу, например, ускоренному формированию термодоноров.

Различная глубина ускоренного формирования термодоноров в контрольном и гидрогенизированном с тыла имплантированном образцах может быть связаны с различным характером термической обработки, предшествующей гидрогенизации. Длительная разгонка сурьмы при 1220°C приводит к уменьшению концентрации междоузельного кислорода в объеме пласти-

ны [3]. Кроме того, тыльная поверхность имплантированных образцов была матовой. Часть атомов водорода могла быть связана на оборванных связях матовой поверхности, что также могло быть ограничением для проникновения водорода.

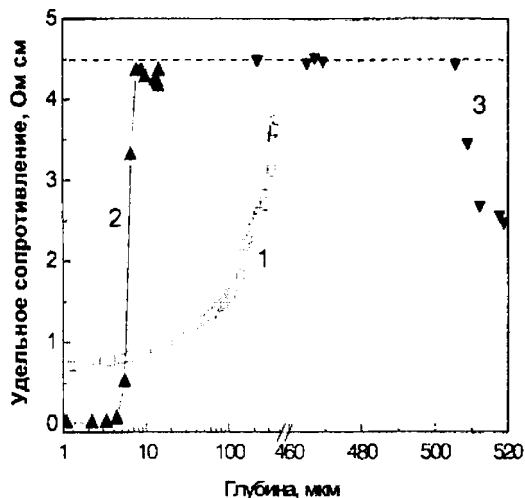


Рис. 3 Распределение удельного сопротивления по глубине образцов кремния КЭФ-4,5 после гидрогенизации и отжига: 1 – в контрольном образце, кривые 2, 3 – в образце с высоколегированным сурьмой слоем, 2 – гидрогенизация лицевой поверхности, 3 – гидрогенизация тыльной поверхности

Заключение

Таким образом, отсутствие эффекта ускоренного образования термодоноров в гидрогенизированных образцах со стороны легированной сурьмой поверхности позволяет нам предположить, что высоколегированный слой аккумулирует водород, препятствуя его проникновению в объем кремния.

Авторы благодарны В.В. Иванову и С.М. Авдееву за предоставленные пластины КЭФ-4,5, А.Н. Петлицкому за проведение измерений концентрации кислорода в них.

Список литературы

1. Hydrogen in Crystalline Semiconductors, By S.J. Pearson, J.W. Corbett, M. Stavola. 1992.
2. Murray R., Brown A.R., and Newman R.C. // Mater. Science and Engineering. - 1989. - B4. - P.299.
3. Job R., Fahrner W. R., Kazuchits N. M., Ulyashin A.G. // MRS Symposium Proceedings Series. - 1988. -V.513. - P.337.
4. Рейва К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. - М.: Мир, 1984. 470 с.

PENETRATION OF HYDROGEN IN SILICON THROUGH HIGHLY DOPED I ON IMPLANTED LAYERS

A.Levitskaia, N.Kazuchits, L.Makarenko, V.Nekrashevich
Belarussian State University, 220050 Minsk, Belarus.

Studies of hydrogen diffusion into silicon bulk through highly doped layers have been carried out. Hydrogen enhancement of thermal donors formation has been used to monitor hydrogen penetration. It has been found that Sb doped layer accumulates hydrogen and blocks its diffusion into the silicon bulk.

ИОННО-ЛУЧЕВОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ПОВЕРХНОСТИ

А.В. Мисевич¹⁾, Г.К. Жавнерко²⁾, В.С. Пивень¹⁾

¹⁾Белорусский государственный технологический университет
ул. Свердлова 13а, 220630 Минск, Республика Беларусь
E-mail: misevich@rambler.ru

²⁾Институт химии новых материалов
Староборисовский тракт 36, 220141 Минск, Республика Беларусь
E-mail: zhavn@ichnm.ac.ru

Пленки фталоцианина меди толщиной 200 нм были осаждены в вакууме на подложки, находящиеся при комнатной температуре и при температуре 150°C. Методом атомно-силовой микроскопии показано, что полученные пленки обладают различной морфологией поверхности. Ионно-лучевое модифицирование пленок было выполнено ионами железа с энергией 15 кэВ и дозой облучения $7,8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Методом циклической термодесорбции была изучена электропроводность пленок до и после ионно-лучевого модифицирования. Установлено, что морфология пленок влияет на распределение примеси по толщине пленки, а, следовательно, и на результаты ионно-лучевого модифицирования электрофизических свойств пленок. Показано, что при однородном распределении имплантированной примеси проводимость пленок фталоцианина меди слабо зависит от концентрации адсорбированного кислорода

Введение

Фталоцианины – это обширный класс органических полупроводников. Они обладают высокой термической и химической стойкостью, способностью к обратимой адсорбции газов и органических молекул, интересными фотоэлектрическими свойствами [1]. Особый интерес в последнее время вызывает применение этих веществ для создания органических электролюминесцентных устройств [2].

Электрофизические свойства пленок фталоцианинов в существенной степени определяются примесями, адсорбированными из окружающей среды [3], что ограничивает их применимость для создания стабильных электронных устройств. Одним из методов оптимизации и повышения стабильности электрофизических свойств пленок фталоцианинов является ионная имплантация [4]. Цель данной работы – установить взаимосвязь между морфологией поверхности пленок фталоцианина меди (CuPc) и результатами модифицирования электрофизических свойств этих пленок методом имплантации ионов железа.

Экспериментальная часть

Для получения тонких пленок фталоцианина меди использовался метод термического распыления в вакууме. Пленки толщиной 200 нм были осаждены на подложки из полированного поликора. На подложках имеется система встречно-штыревых никелевых электродов, которая позволяет уменьшить сопротивление пленок. Чтобы получить пленки с различной морфологией поверхности, при осаждении пленок часть подложек была нагрета до температуры 150°C. Морфология поверхности пленок изучалась методом атомно-силовой микроскопии (сканирующий зондовый микроскоп Фемтоскан-001).

Модифицирование пленок осуществлялось ионами железа с энергией 15 кэВ. Использование ионов с более высокими энергиями приводит к тому, что определяющим эффектом при ионном легировании органических материалов является

карбонизация легированного слоя. Доза облучения, определяемая по силе тока ионного пучка, выбиралась таким образом, чтобы эффективная концентрация ионов железа была примерно на два порядка меньше концентрации молекул фталоцианина. Эффективная концентрация ионов железа рассчитывалась по формуле [4]

$$n = \frac{\Phi}{2\Delta R_{p||}} \quad (1)$$

где Φ – доза облучения; $\Delta R_{p||}$ – среднеквадратичное продольное отклонение пробегов ионов. Параметры ионно-лучевого модифицирования пленок CuPc приведены в табл. 1. Расчеты средних проективных пробегов R_p и среднеквадратичных продольных отклонений пробегов ионов железа были выполнены с использованием программы TRIM.

Таблица 1. Параметры ионно-лучевого модифицирования пленок CuPc

Параметр	Значение
Энергия ионов, кэВ	15
R_p , нм	18,7
$\Delta R_{p }$, нм	4,2
Доза облучения, см^{-2}	$7,8 \cdot 10^{12}$
Эффективная концентрация ионов, см^{-3}	$9,29 \cdot 10^{18}$
Концентрация молекул CuPc, см^{-3}	$1,65 \cdot 10^{21}$

Для исследования электрофизических свойств пленок использовался метод циклической термодесорбции, позволяющий проводить измерение температурных зависимостей проводимости при концентрации адсорбированного кислорода, постепенно уменьшающейся от измерения к измерению. Циклическая термодесорбция проводилась в вакууме 10^{-2} Па при температурах разогрева образца от 50 до 120 °С. В результате были получены температурные зависимости проводимости при различных концентрациях адсорбированного кислорода.

Результаты и их обсуждение

Исследование методом атомно-силовой микроскопии показало, что морфология поверхности пленок, осажденных на подложки при комнатной температуре и при температуре 150 °С, является различной. Пленки, осажденные на подложки при температуре 150 °С, обладают зерненной структурой поверхности. Размер зерен составляет 150 – 250 нм, зерна имеют округлую форму, шероховатость поверхности составляет 22 нм. Пленки, осажденные на подложки при комнатной температуре, не обладают зерненной структурой поверхности, шероховатость их поверхности 9 нм. Пленки CuPc, осажденные на горячие подложки, обладают большей фрактальной размерностью поверхности (2,041), чем пленки, осажденные на холодные подложки (2,024).

Зависимость проводимости G от температуры T , характеризуется энергией активации ε и предэкспоненциальным множителем G_0 .

$$G = G_0 \exp\{-\varepsilon / kT\}. \quad (2)$$

Согласно модели прыжковой проводимости предэкспоненциальный множитель G_0 характеризует вероятность нерезонансного туннелирования электронов между центрами локализации и определяется выражением

$$G_0 = G_{03} \exp\left(\frac{2\gamma r}{a}\right), \quad (3)$$

где G_{03} – предэкспоненциальный множитель; a – радиус локализации; γ – константа протекания r – средняя ширина потенциальных барьеров между центрами локализации. Величина r связана с концентрацией этих центров n соотношением

$$r = \frac{\alpha}{n^{1/3}}, \quad (4)$$

где α – коэффициент, зависящий от пространственного распределения центров локализации.

Если считать, что разброс уровней энергии в зоне вызван их кулоновским взаимодействием с заряженными дефектами, то энергию активации проводимости можно считать равной

$$\varepsilon = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\chi r} \quad (5)$$

где χ – относительная диэлектрическая проницаемость материала.

В соответствии с выражениями (3) – (5) при увеличении концентрации центров локализации n величины ε и G_0 должны согласованно увеличиваться, а при уменьшении концентрации – согласованно уменьшаться. Концентрация центров локализации в тонких пленках фталоцианинов определяется адсорбированным кислородом. Используя метод циклической термодесорбции, можно целенаправленно изменять концентрацию центров локализации, анализируя при этом взаимосвязь между величинами G_0 и ε .

Ранее методом циклической термодесорбции было показано, что в таких органических полупроводниках как фталоцианин меди [3] и фталоцианин свинца [5] электроперенос может осуществляться как по собственным центрам локализации материала, так и по примесным центрам, адсорбированного кислорода, причем concentra-

ции собственных n_1 и примесных n_2 центров локализации связаны соотношением

$$n = n_1 + n_2, \quad (6)$$

где n – концентрация молекул органического полупроводника.

На рис. 1 представлены экспериментальные данные, которые отражают зависимость между $\ln G_0$ и ε для исходной и модифицированной пленки фталоцианина меди, осажденной на холодную подложку. Линейная взаимосвязь величин $\ln G_0$ и ε отражает эмпирическое правило Мейера-Нелдела [6], которое называют также компенсационным эффектом.

Из выражения (6) следует, что при десорбции кислорода должно происходить уменьшение концентрации примесных центров локализации и увеличение концентрации собственных. Данные на рис. 1 показывают, что при десорбции кислорода предэкспоненциальный множитель увеличивается, что в соответствии с выражениями (3) и (4) свидетельствует об увеличении концентрации центров локализации, обуславливающих электроперенос. Отсюда следует, что и в исходных, и в модифицированных пленках CuPc, осажденных на холодные подложки, электроперенос происходит по собственным центрам локализации.

На рис. 2 представлены экспериментальные данные для исходной и модифицированной пленки CuPc, осажденной на горячую подложку. В исходной пленке при температурах разогрева до 100 °С зависимость между $\ln G_0$ и ε удовлетворя-

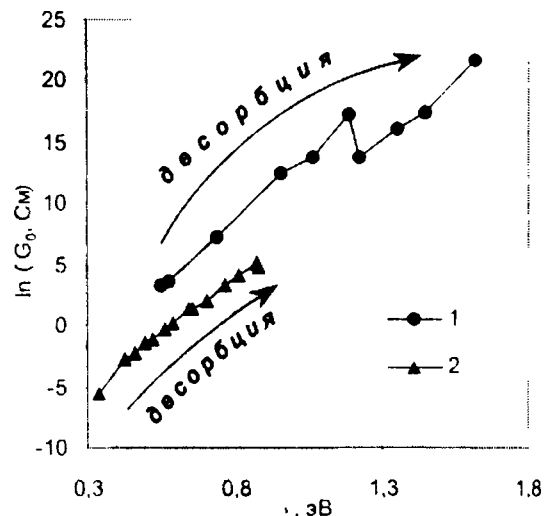


Рис. 1. Связь между G_0 и ε для пленок CuPc, осажденных на холодную подложку: 1 – исходная пленка, 2 – модифицированная пленка.

ет правилу Мейера-Нелдела, причем, как и в пленках осажденных на холодные подложки, проводимость осуществляется по собственным центрам локализации. При более высоких температурах разогрева правило Мейера-Нелдела нарушается, что может быть обусловлено переходом к проводимости по примесным центрам локализации адсорбированного кислорода [5]. В модифицированной пленке при десорбции кислорода предэкспоненциальный множитель G_0 изменяется

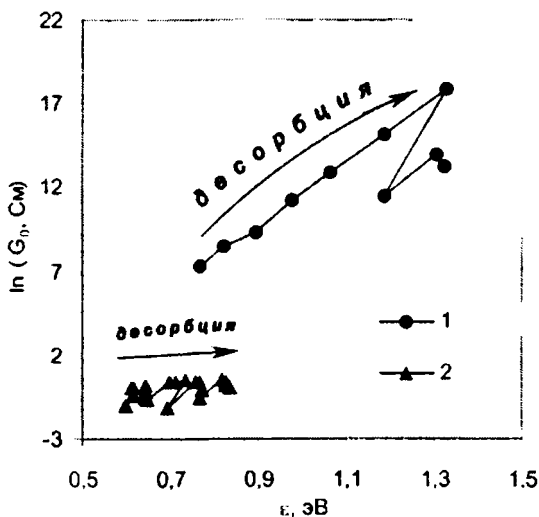


Рис.2. Связь между G_0 и ϵ для пленок CuPc, осажденных на горячую подложку: 1 – исходная пленка, 2 – модифицированная пленка.

несущественно, что указывает на постоянство концентрации центров локализации, обуславливающих электроперенос.

Полученные результаты объясняются возникновением в пленках CuPc при имплантации ионов железа центров локализации, обусловленных внедряемой примесью. Такими центрами являются атомы железа, а также продукты разрушения молекул фталоцианина. Их концентрация не зависит от концентрации адсорбированного кислорода, а определяется дозой облучения.

Отсутствие зерновой структуры, невысокая шероховатость и малая фрактальная размерность поверхности пленок, осажденных на холодные подложки, приводят к тому, что имплантированная примесь распределяется в тонком приповерхностном слое. В результате проводимость в этих пленках может осуществляться как по верх-

нему модифицированному слою фталоцианина меди, так и по нижележащим не модифицированным слоям, что и объясняет несущественное изменение свойств пленок после ионной имплантации. Выраженная зерненная структура, высокая шероховатость и большая фрактальная размерность поверхности пленок, осажденных на горячие подложки, способствует более глубокому проникновению имплантированной примеси в объем пленки и существенному изменению электрофизических свойств пленки.

Заключение

Различие результатов модифицирования электрофизических свойств пленок фталоцианина меди, осажденных на холодные и на горячие подложки, обусловлено различной морфологией пленок. Проводимость пленок фталоцианина меди, обладающих зерненной структурой поверхности, большей шероховатостью и фрактальной размерностью поверхности, после имплантации ионов железа слабее зависит от концентрации адсорбированного кислорода. Этот результат может быть использован при разработке стабильных электронных устройств на основе фталоцианиновых пленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Электроника» (ГБ 23-119).

Список литературы

1. Симон Ж., Анре Ж.-Ж. Молекулярные полупроводники. М.: Мир, 1988. – 342 с.
2. Forrest S.R. // Chem.Rev. 1997. - V. 97. - P. 1793.
3. Misevich A.V., Pochtenny A.E. // Electron Technology. – 2000. – V. 33, № 1/2. – P. 167.
4. Pochtenny A.E., Fedoruk G.G. et al. // Electron Technology. – 2000. – V. 33, № 1/2. – P. 167.
5. Почтенный А.Е., Мисевич А.В. // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29, № 1. – С. 56.
6. Meyer W., Neldel H. // Zs. Techn. Phys. 1937. -V.18. - P.588.

ION-BEAM MODIFICATION OF ELECTRICAL PROPERTIES OF COPPER PHTHALOCYANINE FILMS WITH DIFFERENT SURFACE MORPHOLOGY

A.V. Misevich¹, G.K. Zhavnerko², V.S. Piven¹
 Belarusian State Technological University
 220630 Minsk, Belarus. E-mail: physics@bstu.unibel.by
² Chemistry of New Material Institute

Staroborisovskiy trakt 36, 220141 Minsk, Belarus. E-mail: zhavn@ichnm.ac.ru

200-nm-thick films of copper phthalocyanine were prepared in vacuum by thermal evaporation method onto substrates at room temperature and at temperature of 150°C. The studies by atomic force microscopy showed that films have different surface morphology. Ion-beam modification was performed by iron ions with energy of 15 keV and radiation dose of $7,8 \cdot 10^{12} \text{ sm}^{-2}$. The conductivity of copper phthalocyanine films was studied by the method of cyclic thermodesorption. It is established that the morphology influences on impurity distribution on film thickness, and hence on results of ion-beam modification of electrical properties. It is shown, that the conductivity of copper phthalocyanine films weakly depends on concentration of adsorbed oxygen at homogeneous distribution of ion-implanted impurity.

НАВЕДЕНИЕ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ В ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЛОЯХ ПОЛЯРИЗОВАННЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ПРИ ЕГО КОНЕЧНОМ ПОГЛОЩЕНИИ

В.В. Могильный, А.В. Трофимова, А.И. Станкевич
Белорусский государственный университет
пр. Ф. Скорины, 4, Минск, 220050, Беларусь
mogilny@bsu.by

На основе предложенной ранее осцилляторной модели фотонаведенного двулучепреломления в слабопоглощающем слое проанализировано влияние экспозиции и толщины слоя на достижимую величину эффекта для случая конечного поглощения. Экспериментальные кинетики двулучепреломления в многослойном полимерном материале подтверждают расчетные кривые, полученные с помощью предложенного алгоритма.

Введение

В последнее время появляются сообщения об использовании слоев с изменяемой [1] или наводимой [2] оптическим излучением анизотропией показателя преломления для записи скрытых (латентных) изображений, служащих в качестве элементов защиты документов и продукции от подделки. Производительность процесса изготовления таких элементов зависит от скорости фотопревращений в фоточувствительном материале, которая в свою очередь, растет с увеличением коэффициента его поглощения. В тоже время известно, что в сильно поглощающих слоях фотохимические реакции развиваются в более или менее узкой реакционной зоне, которая движется вглубь образца [3]. При этом количество промежуточных продуктов в многоступенчатых фотореакциях достигает определенного уровня и не изменяется в силу установления баланса скоростей их образования и распада. Наведенное двулучепреломление – это своего рода «промежуточный продукт», т.к. его величина падает при длительном облучении [4]. Установившийся уровень двулучепреломления определяется конкуренцией процессов нарастания параметра и его спада, скорости которых зависят от величины коэффициента поглощения, как и размер реакционной зоны. Если продукты фотопревращений поглощают активирующее излучение, это дополнительно осложняет кинетику записи двулучепреломления. В связи со сказанным выше в настоящей работе поставлена цель провести моделирование кинетики фотонаведенного двулучепреломления в условиях конечного поглощения активирующего излучения и сделать экспериментальную оценку адекватности развитой модели для слоев поливинилциннамата.

Модель наведения двулучепреломления в слоях с конечной оптической плотностью

Ранее нами предложена модель фотонаведенного двулучепреломления в оптически тонких слоях поляризационно-чувствительного полимера [4,5]. Она предполагает, что ансамбль линейных осцилляторов А, неподвижных и первоначально хаотически ориентированных, под действием линейно-поляризованного излучения превращается в ориентированный ансамбль осцилляторов В. Концентрации частиц, ориентированных в на-

правлении θ и φ , рис.1, вводятся как $C_{i,j}(\theta, \varphi, t) = dC_{i,j}(\Omega) \cdot d\Omega$ где $C(\Omega)$ – концентрация частиц с ориентацией в пределах телесного угла Ω . Их зависимость от времени экспонирования t описывается выражениями:

$$C_A(\theta, \varphi, t) = \frac{C_{A0}}{2\pi} \exp(-kt \cos^2 \theta)$$

$$C_B(\theta, \varphi, t) = \frac{C_{A0}}{2\pi} \left[1 - \exp(-kt \cos^2 \theta) \right]$$

$$k = I \cdot \sigma_A \cdot \Phi_A$$

где C_{A0} – начальная концентрация исходных частиц А, I – интенсивность активирующего излучения, σ_A – сечение поглощения осцилляторов А, для света с параллельной ориентацией электрического вектора, Φ_A – квантовый выход фотореакции.

Величина двулучепреломления δn , рассчитанная с помощью формулы Лорентц-Лоренца, как разность фотохимических изменений показателя преломления для x - и z - поляризаций зондирующего пучка $\delta n = \Delta n_z - \Delta n_x$, описывается следующим выражением:

$$\delta n = \frac{(n^2 + 2)^2}{6n} C_{A0} (R_A - R_B) \times$$

$$\times \left[\frac{1 - \exp(-kt)}{2kt} - \frac{2}{\pi} \int_0^1 \exp(-ktx^2) \sqrt{1-x^2} dx \right] \quad (1)$$

где $R_{A,B}$ – молекулярные рефракции частиц А и В (при параллельной ориентации осцилляторов и электрического вектора). n – показатель преломления материала.

Если фоторегистрирующий слой не является оптически тонким, т.е. ослабление интенсивности активирующего излучения по его толщине значительно, необходимо учитывать этот эффект в его динамике, определяемой динамикой локальных коэффициентов поглощения. Это можно сделать, основываясь на дифференциальной форме закона поглощения

$$\frac{dI}{dL} = -I(\sigma_A C_A + \sigma_B C_B) \quad (2)$$

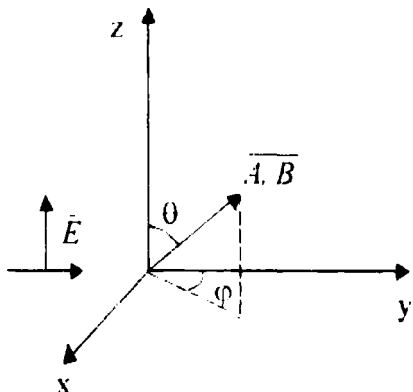


Рис. 1 Схема возбуждения осцилляторов

и закономерности изменения концентрации фоточувствительных частиц в мономолекулярной фотореакции

$$\frac{dC_A}{dt} = -I\sigma_A\Phi_A u(t) \quad (3)$$

В случае анизотропного поглощения активирующего излучения, создающего ориентационно-упорядоченное распределение частиц, уравнение (2), очевидно, приобретает вид:

$$\frac{d(u,t)}{dt} = -I(u,t) \int \int \cos^2\theta (\sigma_A C_A(\theta, \varphi, u) + \sigma_B C_B(\theta, \varphi, u)) \times \sin\theta d\theta d\varphi$$

Вводя величину экспозиции $u(t)$ на удалении l от облучаемой поверхности слоя в момент времени t , получим закон поглощения в виде:

$$\frac{du(l)}{dl} = -u(l) \int \int \cos^2\theta (\sigma_A C_A(\theta, \varphi, u) + \sigma_B C_B(\theta, \varphi, u)) \times \sin\theta d\theta d\varphi \quad (4)$$

где

$$C_A(\theta, \varphi, u) = \frac{C_{A0}}{2\pi} \exp(-\sigma_A \Phi_A u \cos^2\theta),$$

$$C_B(\theta, \varphi, u) = \frac{C_{B0}}{2\pi} (1 - \exp(-\sigma_A \Phi_A u \cos^2\theta)).$$

Проинтегрировав (4) по углам получим уравнение для вычисления экспозиций $u(l)$, зависящих от экспозиции H на облучаемой поверхности слоя:

$$\frac{du(l)}{dl} = \frac{1}{2} \sigma_B C_{B0} u(l) - \frac{C_{A0}}{2\sigma_A \Phi_A} (\sigma_A - \sigma_B) \times (1 - \exp(-\sigma_A \Phi_A u(l))) \quad (5)$$

Решение этого уравнения при начальном условии $u(0) = H$ после подстановки в (1) дает величину локального двулучепреломления, как функцию H и l :

$$\delta n(H,l) = \frac{c^2 - n^2}{2cn} C_{A0} (R_A - R_B) \times \left[\frac{1 - \exp(-\sigma_A \Phi_A u(l))}{2\sigma_A \Phi_A u(l)} - \frac{1}{2} \int_0^l \exp(-\sigma_A \Phi_A u(t)) \cos^2\theta dt \right] \quad (6)$$

При визуализации двулучепреломляющих изображений существенна полная разность набега фаз для ортогональных поляризаций зондирующего пучка $\varphi(H)$:

$$\varphi(H) = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^l \delta n(H,l) \cdot dl \quad (7)$$

Расчетные и экспериментальные зависимости

Реальные процессы наведения двулучепреломления, конечно, более сложны по сравнению с предлагаемой моделью. Поэтому мы провели лишь качественное сравнение предсказаний модели с результатами экспериментальной записи фотонаведенного двулучепреломления в слоях поливинилциннамата В качестве активирующего использовалось излучение ртутной лампы ДРШ-250, поляризованное отражающей стеклянной пластинкой. Разность фаз $\varphi(H)$ находилась с помощью скрещенных поляризаторов для $\lambda=546$ нм. Экспозицию H определяли, измеряя световой поток измерителем мощности ИМО-2Н через светофильтр УФС-6, а затем вычисляя плотность потока квантов для наиболее эффективных в фотохимическом отношении линий 313 и 334 нм. Предполагая, что основной фотореакцией является фотодимеризация циннамоильных групп, $R_A - R_B = 0,0014$ л/моль рассчитали по вкладам связей [6] Из спектра поглощения получили $\sigma_A = 3 \cdot 10^{16}$ см², квантовую эффективность Φ_A приняли равной 0,12 [7]. Сечение поглощения фотопродукта оценили как $\sigma_B = \sigma_A / 2$ исходя из изменений в спектрах поглощения при экспонировании.

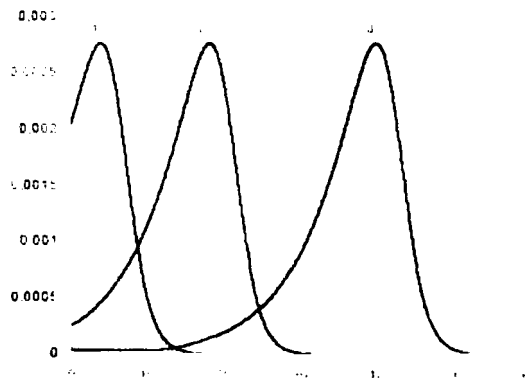


Рис.2. Распределение двулучепреломления по толщине слоя при различных экспозициях ($1 - 5 \cdot 10^{16}$; $2 - 5 \cdot 10^{17}$; $3 - 5 \cdot 10^{22}$ см²)

На рис.2 приведены рассчитанные по формулам (5),(6) зависимости величины двулучепреломления по толщине слоя для различных экспо-

зиций. Как и предполагалось, двулучепреломляющая зона с увеличением H смещается вглубь слоя, сохраняя форму распределения $\delta n(l)$.

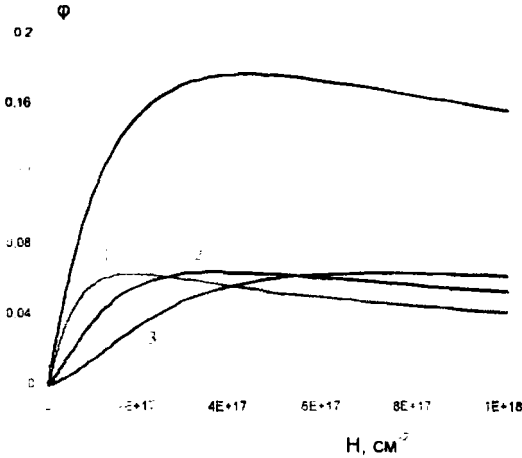


Рис.3. Рассчитанные зависимости ϕ от H

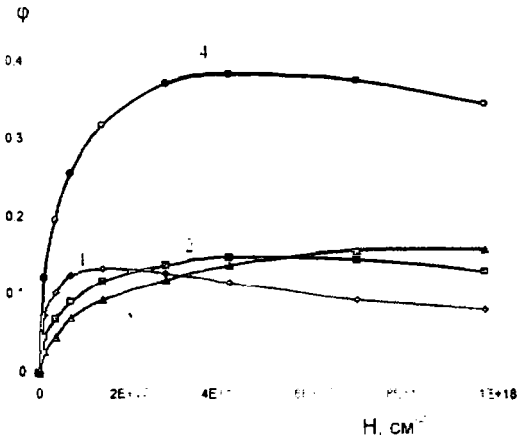


Рис.4. Экспериментальные зависимости ϕ от H

Для наблюдения кинетики δn в различных зонах в качестве экспериментального образца использовали три слоя на кварцевых подложках, располагавшихся друг за другом при экспонировании. На рис.3 и 4 приведены рассчитанные по (6),(7) зависимости разности набега фаз от экспозиции (рис.3) и аналогичные зависимости, по лученные экспериментально (рис.4). Номера первых трех кривых соответствуют последователь-

ности расположения слоев, кривая 4 описывает их суммарное действие. Форма расчетных и экспериментальных кривых качественно аналогична. Обращает на себя внимание приблизительно двукратное превышение максимумов экспериментальных кривых над расчетными. Их практического совпадения можно добиться, удвоив в выражении (6) величину $R_A - R_B$. Действительно, как говорилось выше, в модели мы положили, что рефракции R_A , R_B определяются поляризуемостью осцилляторов вдоль их оси. Вклады химических связей в эти величины, по-видимому, относятся к хаотическим ансамблям частиц. Обращаясь к хаотическому ансамблю линейных осцилляторов нетрудно показать, что измеренная по показателю преломления усредненная рефракция его частиц оказывается вдвое меньше анизотропной рефракции каждого осциллятора. Т.е. различие в экспериментальных и расчетных кривых может быть связано с разницей в значениях вычисленной рефракции и анизотропной рефракции частиц.

Заключение

Предложенная в настоящей работе осцилляторная модель наведения двулучепреломления в слоях с конечной оптической плотностью позволяет рассчитывать кинетику локального и суммарного двулучепреломления и определять оптимальные условия экспонирования. Несмотря упрощения, сделанные в модели, рассчитанные на ее основе зависимости хорошо согласуются с экспериментальными кривыми для слоев поливинилциннамата.

Список литературы

1. Karashev A. et al. US patent 6124970, 2000.
2. Бондарев Л.А. и др. Патент РФ 2165360, 2000.
3. Воробьев А.Х., Гурман В.С. // Химия высоких энергий. - 1985. - № 4. - С.359.
4. Могильный В.В., Станкевич А.И. Низкоразмерные системы Вып.3. // Под ред. С.А.Маскевича, В.Ф.Стельмаха, А.К.Федотова.-ГрГУ. 2003. - С.134.
5. Могильный В.В., Станкевич А.И. // Взаимод. излучений с твердым телом. Материалы V Международной конференции. - Мн:2003.- Ч.1. - С.179.
6. Химическая энциклопедия. Т.4 – М: БРЭ. 1995.- С.262.
7. Reiser A., Egerton P.L. // Photogr. Sci. Eng. – 1979. – N 3. - P.144.

BIREFRINGENCE INDUCTION IN THE PHOTSENSITIVE LAYERS BY POLARIZED RADIATION UNDER FINITE ABSORPTION

U.V.Mahilny, A.U.Trofimova, A.I.Stankevich

Belarusian State University, F.Scoriny av., 4, Minsk, 220050, Belarus mogilny@bsu.by

On a basis of the oscillator model the process of photoinduced birefringence formation has been examined for the case of finite absorption of the activating optical radiation in the photosensitive layer. An algorithm was developed to calculate both local and integral kinetics of birefringence in the course of irradiation. A comparison of the calculated kinetic curves and the experimental data for poly (vinylcinnamate) layers demonstrated good agreement.

ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В СИЛОВЫХ КРЕМНИЕВЫХ ДИОДАХ

Н.А.Поклонский, С.В.Шпаковский, Н.И.Горбачук

Белорусский государственный университет, пр. Ф. Скорины, 4, г. Минск, 220050.
Республика Беларусь, тел. 209-51-10. E-mail poklonski@bsu.by

Исследовалось влияние изохронного отжига (150–400 °С) на статические и динамические параметры выпрямительных структур, облученных быстрыми электронами со средней энергией $E = 3.5$ МэВ флюенсом $\Phi = 4 \cdot 10^{16}$ см⁻². Определены основные стадии отжига и перестройки радиационных дефектов в силовых диодах на основе эпитаксиальных слоев кремния *n*-типа (толщина 70 мкм, удельное сопротивление 35 Ом·см).

Введение

В настоящее время актуальными являются вопросы разработки новых конструктивно-технологических способов изготовления силовых полупроводниковых приборов, позволяющих существенно улучшить их параметры, сделать более надежными, экономичными и конкурентоспособными. При разработке и изготовлении высоковольтных выпрямительных диодов, работающих на высоких частотах, приходится выполнять требования по обеспечению малых потерь мощности во включенном состоянии и малого времени восстановления обратного сопротивления t_r при переключении [1].

Для управления временем восстановления диодов чаще всего используют радиационные дефекты, вводимые при облучении быстрыми электронами и/или гамма-квантами [2-4]. Однако, применение радиационно-технологических процессов с целью повышения быстродействия полупроводниковых приборов приводит к ухудшению других параметров этих структур. Например, к увеличению статического прямого падения напряжения U_f и росту обратного тока I_r . В связи с этим необходимо оптимизировать режимы радиационно-термического воздействия и добиться оптимального сочетания значений параметров t_r , U_f , а значит, следует иметь как можно более точную информацию о составе радиационных дефектов, вносимых облучением быстрыми электронами, и их трансформации в ходе последующего отжига. Измерения статических (U_f , I_r) и динамических (t_r) параметров выпрямительных структур при изохронном отжиге позволят качественно изучить процесс отжига (трансформации) радиационных дефектов и получить необходимую информацию.

Цель работы — изучить влияние низкотемпературного отжига на статические и динамические параметры диодов, облученных быстрыми электронами. Определить основные стадии отжига и перестройки радиационных дефектов, подобрать оптимальные режимы радиационно-термического управления временем восстановления обратного сопротивления диодов.

Методика эксперимента

Исследуемые кристаллы диодов изготавливались с использованием кремниевых подложек (пластин), легированных сурьмой (плоскость (111), удельное сопротивление $\rho = 0,01$ Ом·см; толщина 460 мкм), на которых эпитаксиально

наращивался слой кремния (толщина 70 мкм, удельное сопротивление 35 Ом·см), легированный фосфором. Область анода *p*-типа создавалась ионной имплантацией бора (энергия $E = 60$ кэВ, доза $D = 20$ мкКл/см²) в эпитаксиальный слой *n*-типа с последующим отжигом дефектов, вводимых ионным легированием, и разгонкой примеси в окислительной атмосфере при температуре $T_a = 1200$ °С в течение 8 часов (глубинные залегания *pn*-перехода $x_j = 15$ мкм). Охранные кольца вокруг *pn*-перехода формировались диффузией атомов фосфора при температуре $T = 1040$ °С в течение 10 мин. Для создания омического контакта к *p*-Si с планарной стороны напылялся Al толщиной 4,5 мкм. Перед напылением трехслойной (Ti/Ni/Ag) металлизации толщиной 1,2 мкм на коллекторную сторону, пластины утонялись до 270 мкм.

Для получения необходимого быстродействия кристаллы облучались электронами со средней энергией $E = 3,5$ МэВ флюенсом $\Phi = 4 \cdot 10^{16}$ см⁻². Изохронный отжиг дефектов, вносимых облучением, проводился в диапазоне температур 150–400 °С в течение 30 мин.

Для выявления основных стадий отжига радиационных дефектов определялись сопротивление базовой области R_b , время восстановления обратного сопротивления t_r и регистрировались прямые ветви вольт-амперных характеристик (ВАХ) в диодных структурах. Сопротивление базовой области диода определялось на переменном токе на измерителе LCR E7-12 по методике, предложенной в [5]. Статические вольт-амперные характеристики регистрировались по стандартной методике с использованием программно-аналитического многофункционального измерительного комплекса HP 4156B.

Время восстановления обратного сопротивления определялось с помощью многофункционального измерительного комплекса УНИПРО методом переключения с прямого падения напряжения на обратное [6].

Все измерения выполнялись при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение

На рис.1 представлена зависимость сопротивления R_b базовой области диода от температуры T_a отжига. Темной точкой обозначено сопротивление базовой области для облученных неотожженных диодов. На зависимости можно выделить три участка, соответствующих изотерми-

ческому отжигу при температурах: 150–300 °С (интервал 1), 300–350 °С (2), 350–400 °С (3). В пределах указанных температурных интервалов зависимость R_b от температуры отжига T_a близка к линейной. Обращает на себя внимание то, что при температурах отжига $T_a \geq 350$ °С (интервал 3) сопротивление базы практически не изменяется с ростом T_a .

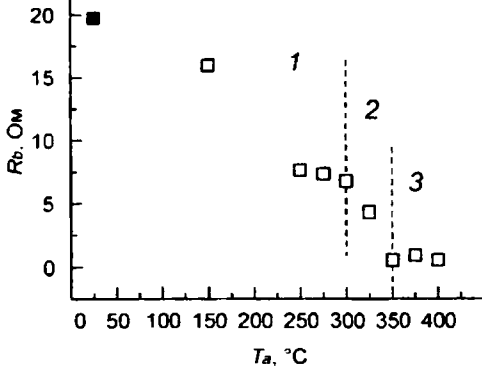


Рис. 1. Зависимость сопротивления базовой области диода от температуры отжига

На рис. 2 показаны прямые ветви вольт-амперных характеристик облученных диодов (зависимость 1) и диодов после отжига при температурах $T_a = 250$ °С (2), $T_a = 275$ °С (3), $T_a = 300$ °С (4), $T_a = 350$ °С (5), $T_a = 375$ °С (6), $T_a = 400$ °С (7). Видно, что с увеличением температуры отжига прямое падение напряжения восстанавливается и стремится к значениям, соответствующим серийно выпускаемым диодам [7]. На ВАХ диодов, отжигавшихся при температурах $T_a = 250$ °С (2), 275 °С (3) и 300 °С (4), в окрестности напряжений $U \approx 1.3$ В, 1.5 В и 1.7 В, соответственно, наблюдается излом.

На рис. 3 представлены зависимости дифференциальной проводимости dI/dU диодов от напряжения. Зависимости получены численным дифференцированием ВАХ. Соответствующие особенностям ВАХ (рис. 2) участки аномального поведения дифференциальной проводимости наблюдаются для диодов, отжигавшихся при

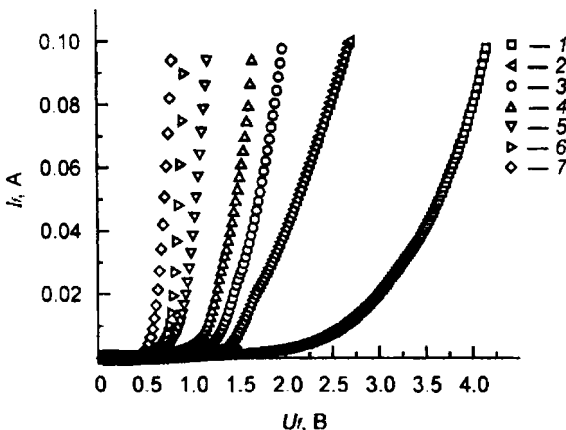


Рис. 2. Прямые ветви ВАХ диодов, облученных (1) и отжиганных при температурах: $T_a = 250$ °С (2), $T_a = 275$ °С (3), $T_a = 300$ °С (4), $T_a = 350$ °С (5), $T_a = 375$ °С (6), $T_a = 400$ °С (7)

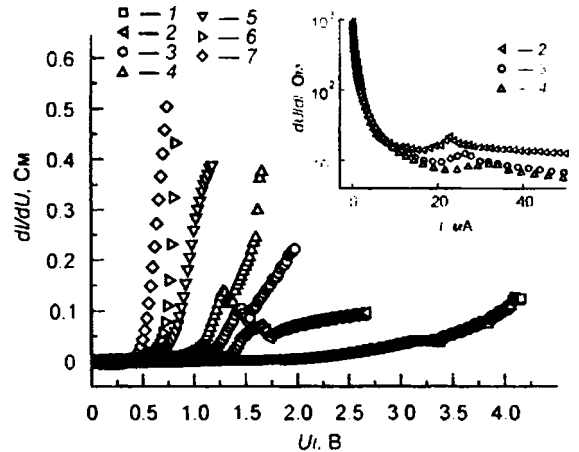


Рис. 3. Зависимость от напряжения дифференциальной проводимости облученных диодов (1) и отжиганных при температурах: $T_a = 250$ °С (2), $T_a = 275$ °С (3), $T_a = 300$ °С (4), $T_a = 350$ °С (5), $T_a = 375$ °С (6), $T_a = 400$ °С (7). На вставке — зависимость дифференциального сопротивления от тока через диод

температурах $T_a = 250$ °С (зависимость 2), $T_a = 275$ °С (3), $T_a = 300$ °С (4). На вставке показана зависимость дифференциального сопротивления dU/dI от I при разных температурах отжига. Видно, что максимум зависимости dU/dI смещается в сторону больших токов при увеличении температуры отжига от 250 °С до 300 °С.

На рис. 4 показаны переходные характеристики диодов (осциллограммы напряжения на нагрузочном резисторе при переключении диодов с прямого напряжения на обратное). Характеристика 1 получена для диодов, отжиганных при температуре $T_a = 350$ °С, 2 — $T_a = 375$ °С, 3 — $T_a = 400$ °С. Для диодов, отжигавшихся при температурах $T_a = 350$ °С, время восстановления обратного сопротивления было меньше 30 нс, и их осциллограммы не приводятся. Из полученных данных следует, что существенный рост времени восстановления обратного сопротивления происходит при температурах $T_a = 375$ °С и 400 °С, именно в том интервале, в котором согласно рис. 1 изменения сопротивления базовой области незначительны.

Как следует из представленных результатов отжиг радиационных дефектов, оказывающих основное влияние на величину контактной разности потенциалов и сопротивление базовой области происходит при температурах ≤ 350 °С фактически в два этапа (интервалы 1 и 2 на рис. 1). Результаты исследований электрических параметров кремниевых полупроводниковых приборов, облученных электронами, при изохронном термическом отжиге с достаточной полнотой представлены в [2,3,8-10]. Согласно [8] в диапазоне температур $T_a = 150$ –300 °С происходит перестройка дивакансий с образованием комплексов дивакансия-кислород, во втором диапазоне температур $T_a = 300$ –350 °С происходит отжиг кислородсодержащих вакансионных комплексов; третий температурный диапазон $T_a = 350$ –400 °С характеризуется отжигом остаточных радиационных дефектов и дивакансионных комплексов.

Таким образом, можно предположить, что повышенные значения сопротивления базовой области R_b в облученных диодах обусловлены рассеянием носителей заряда на дивакансиях и кислородсодержащих вакансионных комплексах. Последние ответственны также за N -образные участки дифференциальной проводимости (см. рис. 3). Уменьшение значений дифференциальной электропроводности, вероятнее всего, объясняется захватом дырок на отрицательно заряженные комплексы, что приводит к уменьшению вклада инжектированных носителей в формирование тока через диод. Отжиг при температурах $T_a \approx 350^\circ\text{C}$ приводит к наиболее существенному изменению параметров исследуемых диодов: с одной стороны, до этой температуры наблюдаются N -образные участки дифференциальной проводимости (рис. 3), с другой стороны, именно в результате отжига ($T_a = 350^\circ\text{C}$) наблюдается значительное уменьшение сопротивления базовой области см. рис. 1 и заметное увеличение времени жизни неосновных носителей заряда в базе диода рис. 4. При температурах $T_a \approx 375^\circ\text{C}$ и 400°C сопротивление базовой области уменьшается незначительно.

Указанные особенности в ходе зависимостей $R_b(T_a)$ и $t_r(T_a)$ позволяют рекомендовать интервал температур $350\text{--}375^\circ\text{C}$ для отжига радиационных дефектов в диодах с малыми временами восстановления обратного сопротивления. Отжиг в данном интервале позволит получить приемлемые значения прямого падения напряжения (сопротивления базовой области и контактной разности потенциалов) и сохранить предельно малые значения t_r .

Заключение

Таким образом, на основании зависимостей сопротивления базовой области и времени восстановления обратного сопротивления облученных быстрыми электронами диодов от темпера-

туры отжига установлено, что оптимальными температурами термообработки являются $T_a = 350\text{--}375^\circ\text{C}$. Отжиг в указанном интервале температур позволяет устранить влияние большинства радиационных дефектов на сопротивление базовой области и сохранить в ней значительную часть рекомбинационно-активных центров, что позволяет добиться оптимального соотношения статических и динамических параметров диодов.

Список литературы

1. Конструкторско-технологическое проектирование электронной аппаратуры / Под ред. В.А. Шахнова.— М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002.— 528 с.
2. Вавилов В.С., Кекелидзе Н.П., Смирнов Л.С. Действие излучений на полупроводники.— М.: Наука, 1988.— 192 с.
3. Бургузн Ж., Ланно М. Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты.— М.: Мир, 1985.— 304 с.
4. Вавилов В.С., Горин Б.Н., Данилин Н.С., Кив А.Е., Нуров Ю.Л., Шаховцов В.И. Радиационные методы в твердотельной электронике.— М.: Радио и связь, 1990.— 184 с.
5. Поклонский Н.А., Горбачук Н.И., Лапчук Т.М., Кирилленко Д.А. Емкость и электропроводность полупроводниковых структур на переменном токе.— Мн.: Белгосуниверситет, 1997.— 62 с.
6. Поклонский Н.А., Шпаковский С.В., Горбачук Н.И., Шандицев А.А. // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 1.— 2005.— №2.— С. 18-22.
7. Полупроводниковые приборы и интегральные микросхемы / Краткий справочник, УП «Завод Транзистор».— Мн.: 2004.— 30 с.
8. Кузнецов Н.В., Соловьев Г.Г. Радиационная стойкость кремния.— М.: Энергоатомиздат, 1989.— 96 с.
9. Korshunov F.P., Bogatyrev Yu.V., Kulgachev V.I., Anufriev L.P., Rubtsevich I.I., Golubev N.F. // Vacuum.— 2003.— V. 70.— № 2-3.— P. 197-200.
10. Markevich V.P., Peaker A.R., Lastovskij S.B., Murin L.I., Lindstrom J.L. // J. Phys.: Condensed Matter.— 2003.— V. 15.— № 39.— P. S2779-S2789.

FEATURES OF LOW-TEMPERATURE ANNEALING OF RADIATION DEFECTS IN POWER SILICON DIODES

N.A. Poklonski, S.V. Shpakovski, N.I. Gorbachuk
Belarusian State University, F. Skorina av. 4. Minsk. 220050 Republic of Belarus
Phone: 209-51-10. E-mail poklonski@bsu.by

The influence of isochronous annealing ($150\text{--}400^\circ\text{C}$) on the static and dynamic parameters of rectifier structures irradiated by fast electrons has been investigated. Basic stages of annealing and reconstruction of radiation defects in diodes on the basis of epitaxial silicon layers of n -type (thickness $70\ \mu\text{m}$, resistivity $35\ \text{Ohm}\cdot\text{cm}$) irradiated by electrons ($E = 3.5\ \text{MeV}$, $\Phi = 4 \cdot 10^{16}\ \text{cm}^{-2}$) have been specified.

ВЛИЯНИЕ ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННОГО КИСЛОРОДА НА ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

А.Е.Почтенный¹⁾, И.П.Ильюшонок¹⁾, В.К.Долгий¹⁾, А.В.Кухта²⁾

¹⁾Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13а, 220050 Минск, Беларусь. E-mail: pae@tut.by

²⁾Институт молекулярной и атомной физики НАНБ, пр. Скарыны 70, 220072 Минск, Беларусь. E-mail: kukhta@imaph.bas-net.by

Экспериментально исследовано влияние низкоэнергетичной имплантации ионов кислорода на оптические и электрофизические свойства пленок полиэтилена и поливинилкарбазола. Показано, что спектры оптического поглощения и дозовые зависимости энергии активации проводимости позволяют идентифицировать тип примеси. Дозовые зависимости электросопротивления показывают прыжковый характер проводимости исследованных пленок и могут использоваться для определения численных параметров прыжкового электропереноса.

Введение

Ионная имплантация в настоящее время используется как метод модифицирования электрических свойств поверхности и приповерхностных слоев органических полупроводников и диэлектриков [1–5] и как метод исследования процессов электропереноса в этих материалах [6–8]. Однако широкое использование ионной имплантации для указанных целей сдерживается недостаточным знанием механизма воздействия примесей на электронные свойства органических материалов. Целью данной работы является изучение влияния положения энергетических уровней внедряемой примеси на свойства ионно-легированных полимерных пленок и установление связи между оптическими и электрофизическими свойствами этих пленок.

Методика эксперимента

Образцы представляли собой свободные пленки полиэтилена и осажденные из раствора в толуоле на стекло пленки поливинилкарбазола с напыленными на облучаемую поверхность параллельными алюминиевыми электродами. Имплантация положительных атомарных ионов кислорода энергией 3 кэВ осуществлялась в установке с высокочастотным ионным источником. Измерения электропроводности и ее температурной зависимости в интервале температур 290–350 К проводились в вакууме при давлении 10^{-2} Па непосредственно в установке ионного легирования методом вольтметра-амперметра. Оптические спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой области измерялись при комнатной температуре спектрофотометром SPECORD M40.

Результаты и обсуждение

Во многих полимерных диэлектриках реализуется прыжковый механизм проводимости. При этом влияние примесей проявляется не в генерации ими носителей заряда, а в создании обеспечивающих перенос электронов центров локализации. В зависимости от энергетического положения примесных уровней можно рассмотреть два предельных случая, которым соответствуют два типа примесей.

Энергетические уровни примесей первого типа не перекрываются с собственными электрон-

ными состояниями легируемого материала, причем энергетический зазор между пиком плотности примесных состояний и ближайшей разрешенной зоной составляет величину, много большую тепловой энергии. В этом случае проводимость будет осуществляться по двум каналам – примесным и собственным локализованным состояниям, один из которых вследствие экспоненциальной зависимости электропроводности от концентрации центров локализации является экспоненциально преобладающим, что позволяет считать примеси такого типа конкурирующими.

Если примесные уровни располагаются в области собственных электронных состояний, перенос электронов в легированном материале осуществляется по общей системе примесных и собственных центров локализации, то есть примесные центры являются дополнительными по отношению к собственным. Одна и та же примесь, в зависимости от легируемого материала, может быть как дополнительной, так и конкурирующей.

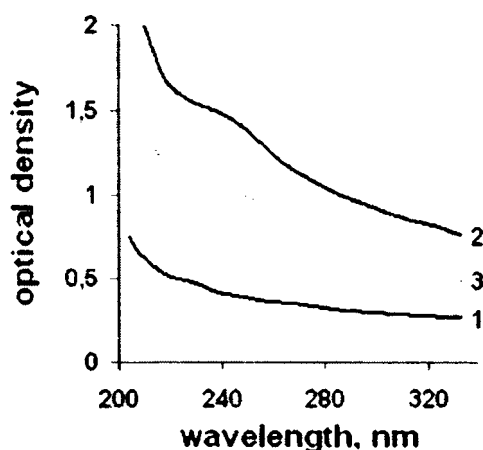


Рис. 1. Спектры поглощения пленок полиэтилена: 1 – исходная пленка относительно воздуха, 2 – ионно-легируемая пленка относительно воздуха, 3 – ионно-легируемая пленка относительно исходной.

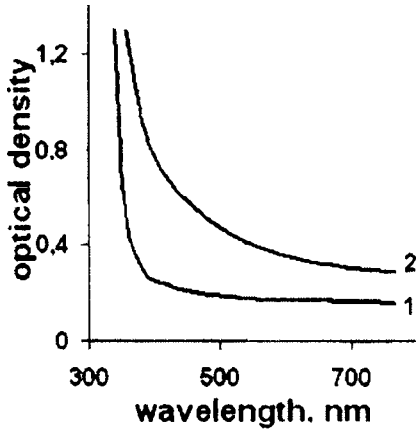


Рис. 2. Спектры поглощения пленок поливинилкарбазола: 1 – исходная пленка относительно воздуха, 2 – ионно-легированная пленка относительно воздуха.

Как показывают рис. 1 и 2, ионно-имплантированный кислород в полиэтилене является конкурирующей примесью, а в поливинилкарбазоле – дополнительной. Действительно, на спектре поглощения полиэтилена (рис. 1) наблюдается пик примесного поглощения, отстоящий от края полосы собственного поглощения полиэтилена по шкале энергий на 0,6 эВ, что много больше тепловой энергии. В то же время в оптическом спектре ионно-легированного поливинилкарбазола (рис. 2) отсутствует пик примесного поглощения, а обнаруживается лишь размытие края полосы собственного поглощения.

На рис. 3 приведены дозовые зависимости энергии активации проводимости полиэтилена и поливинилкарбазола, имевших до облучения энергию активации 1,5 эВ и 1,2 эВ соответственно. Уменьшение энергии активации проводимости при малых дозах ионно-имплантированного ки-

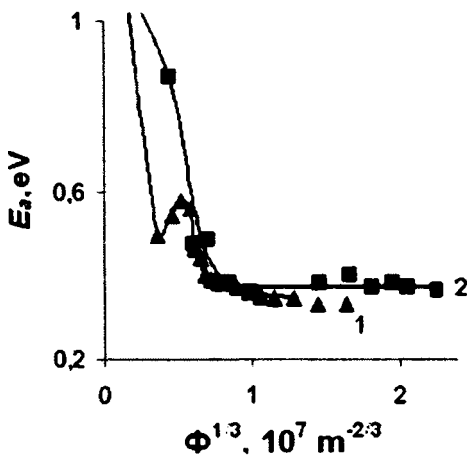


Рис. 3. Дозовая зависимость энергии активации проводимости пленок полиэтилена (1) и поливинилкарбазола (2).

слорода в полиэтилене можно объяснить связыванием уровня Ферми примесными состояниями. Тогда при дальнейшем росте дозы электропроводность будет обусловлена переносом заряда по примесным центрам локализации, и концентрационная зависимость энергии активации должна иметь обычный для случая прыжковой проводимости вид с наличием максимума [9], что и наблюдается в действительности. Введение же дополнительной примеси не приводит к перезахвату уровня Ферми новой системой уровней и вызывает монотонное убывание энергии активации с ростом концентрации центров локализации, как это и происходит при ионной имплантации кислорода в поливинилкарбазол. Аналогичным образом могут быть интерпретированы и зависимости электросопротивления полиэтилена и поливинилкарбазола от дозы облучения ионами кислорода, приведенные на рис. 4. Поскольку перенос электронов в ионно-легированном полиэтилене обусловлен только примесными центрами, концентрационная зависимость удельного электросопротивления ρ на линейном участке графика (рис. 4) может быть записана как [9]

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{\alpha}{an^{1/3}}\right), \quad (1)$$

где α – параметр протекания, a – радиус локализации электрона, n – объемная концентрация примеси. Пользуясь тем, что геометрические размеры и форма образца при облучении не изменяются, а эффективная объемная концентрация примеси n связана с дозой облучения Φ и продольным страгглингом ΔR_p как $n = \Phi/2\Delta R_p$ [10], заменим в соотношении (1) ρ на полное сопротивление R и получим

$$R = R_0 \exp\left[\frac{\alpha}{a(\Phi/2\Delta R_p)^{1/3}}\right]. \quad (2)$$

Как было показано в [10], отклонение от линейности зависимости $\ln R(\Phi^{1/3})$ происходит при $1/a\Phi^{1/3} < 9,5$. Тогда, обозначив через Φ_0 дозу облучения, при которой начинает наблюдаться указанное отклонение от линейности и определив из экспериментального графика тангенс угла наклона $\text{tg}\beta$ зависимости $\ln R(\Phi^{1/3})$, с учетом соотношения $1/a(\Phi_0/2\Delta R_p)^{1/3} = 9,5$ и соотношения (2), получим

$$\alpha = \frac{\text{tg}\beta}{9,5\Phi_0^{1/3}}. \quad (3)$$

Определенное таким образом экспериментальное значение $\alpha = 1,95 \pm 0,27$, а теоретическое значение для системы со слабым разупорядочением по расстояниям между ближайшими соседями составляет $\alpha = 1,89$ [11]. В случае же поливинилкарбазола следует учитывать перенос электронов как по примесным, так и по собственным центрам локализации с концентрацией n_0 , то

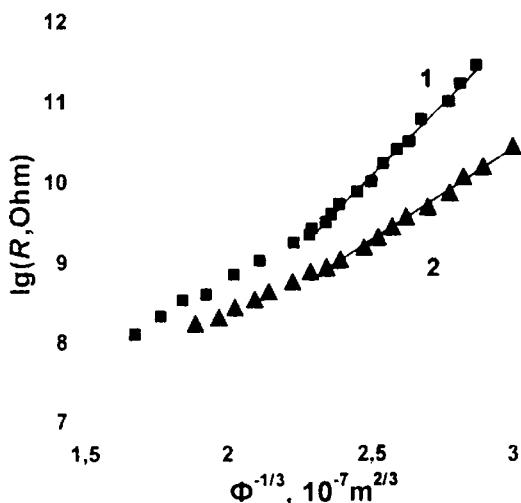


Рис. 4. Дозовая зависимость электросопротивления пленок полиэтилена (1) и поливинилкарбазола (2).

есть пользоваться вместо формулы (1) соотношением

$$\rho = \rho_0 \exp\left[\frac{\alpha}{a(n_0 + n)}\right]. \quad (4)$$

вследствие чего численное значение тангенса угла наклона зависимости $\ln R(\Phi^{-1/3})$ будет меньше, чем для полиэтилена, что и наблюдается (рис. 4).

Заключение

Таким образом, представления о конкурирующем и дополнительном типе примесей позволяют различать механизм воздействия ионно-имплантированных примесей на электронные свойства органических материалов при различных комбинациях ион-мишень и согласованным образом интерпретировать результаты оптических и электрических измерений.

Работа осуществлялась при финансовой поддержке программы «Электроника» (проект ГБ21-119).

Список литературы

1. Rizzatti M. R., Araujo M. A., Livi R. P. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. Sec B. – 2001. – Vol. 174. – № 4. – P.475.
2. Lim H., Lee Y., Han S. et al. // Surface and Coatings Technology. – 2002. – Vol. 160. – № 2-3. – P.158.
3. Tavenner E., Meredith P., Wood B. et al. // Synthetic Metals. – 2004. – Vol. 145. – № 2-3. – P.183.
4. Odzhaev V. B., Jankovsky O. N., Karpovich I. A. et al. // Vacuum. – 2001. – Vol. 63. – № 4. – P.581.
5. Pochtenny A.E., Fedoruk G.G., Ilyushonok I.P. et al. // Electron Technology. – 2000. – Vol. 33. – № 1/2. – P.145.
6. Почтенный А. Е., Сагайдак Д. И., Федорук Г. Г. и др. // Физика твердого тела. – 1996. – Т. 38. – № 8. – С.2592.
7. Svorcik V., Rybka V., Jankovskij O. et al. // J. Mater. Res. – 1996. – Vol. 9. – № 3. – P.643.
8. Velitchkova K., Krezhov K., Balabanov S. // Vacuum. – 2004. – Vol 76. – № 2-3. – P.319.
9. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. – М.: Наука, 1979. – 416 с.
10. Буренков А.Ф., Ильюшонов И.П., Почтенный А.Е. // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1990. – №6. – С.123.
11. Почтенный А.Е., Волмянский Э.И. // Доклады АН БССР. – 1989. – Т. 33. – №5. – С.411.

INFLUENCE OF ION-IMPLANTED OXYGEN ON OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF POLYMER FILMS

A.E.Pochtenny¹⁾, I.P.Ilyushonok¹⁾, V.K.Dolgiy¹⁾, A.V.Kukhta²⁾

¹⁾Belarussian State University of Technology, Sverdlova Str. 13a, 220050 Minsk, Belarus. E-mail:pae@tut.by
 Institute of Molecular and Atomic Physics, Skaryny Av. 70, 220072 Minsk, Belarus.
 E-mail:kukhta@imaph.bas-net.by

The influence of low energy oxygen ion implantation on the electrical conduction and optical properties of polyethylene and polyvinylcarbazole films is measured. It is shown that the optical absorption spectra and the dependencies of the activation energy on the fluence allow to identify the type of impurities. The fluence dependencies of electrical resistance demonstrate the hopping nature of conductivity in investigated film and can be used for determining of hopping transport parameters.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ В СТРУКТУРЕ SiO_2/Si

С.Л.Прокопьев¹⁾, А.Г.Новиков¹⁾, К.В.Яцко¹⁾, А.Н.Ларсен²⁾, Дж.Л.Хансен²⁾, П.И.Гайдук¹⁾
¹⁾Кафедра физической электроники БГУ, г. Минск, пр. Независимости, Беларусь,
 тел. (+375-17)278-97-00; E-mail: gaiduk@bsu.by

²⁾Институт физики и астрономии, Орхусский университет, DK-8000, Орхус, Дания

Методами просвечивающей электронной микроскопии и резерфордского обратного рассеяния исследованы процессы формирования нанокристаллов $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ в структурах SiGeSn/Si и GeSn/Si при термическом окислении. Структуры осаждались методом молекулярно-лучевой эпитаксии на кремниевых подложках с ориентацией (001) при температуре 170°C и подвергались термическому окислению при 925°C и 950°C в течение 15-130 минут в атмосфере O_2 . Сформированные нанокристаллы $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ имеют средний размер ~10 нанометров. Проведено компьютерное моделирование спектров резерфордского обратного рассеяния для изучения перераспределения примеси в исследованных образцах. Предполагается, что формирование нанокристаллов $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ является результатом сегрегационного отгеснения Sn и Ge при движении границы раздела SiO_2/Si .

Введение

Кремний является базовым материалом современной микроэлектроники, что связано с удачным сочетанием ряда физических и технологических параметров. Вместе с тем, дальнейшее развитие кремниевой микроэлектроники требует поиска новых способов создания внутрисхемных коммуникаций. Одним из возможных путей решения этой проблемы является использование оптических связей. Кремний – не-прямозонный материал с низким квантовым выходом, что делает его непригодным для использования в качестве оптических излучателей.

В настоящее время ведутся интенсивные исследования новых прямозонных материалов, совместимых с кремниевой технологией – пористого кремния, силицидов металлов (например, FeSi_2), сплавов SiGe и квантовых точек на их основе, кремния, легированного Er, и других. Недавно начаты исследования неравновесных сплавов на основе полупроводников IV группы $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$, $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, и $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_y\text{Sn}_y$. В частности установлено, что в определенных композиционных интервалах указанные сплавы имеют прямую запрещенную зону, обладают варизонностью при изменении состава, а также, в некоторых случаях, высокой подвижностью свободных носителей заряда. Так, в теоретических работах [1,2] показано, что сплав $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ обладает прямой запрещенной зоной при $x < 0,15$. В работе [3] с использованием метода измерения коэффициента поглощения ИК излучения экспериментально подтверждено наличие прямой зоны для сплавов $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ в интервале от 0,035 до 0,115. Кроме того, в работах [1-3] проводилось исследование зависимости ширины запрещенной зоны от композиционного состава сплавов. В работе [3] установлено, что увеличение x в интервале от 0,035 до 0,115 приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны в диапазоне от 0,8 до 0,35 эВ. В совокупности с прямой запрещенной зоной, это позволяет считать указанные сплавы перспективными для разработки излучающих приборов с управляемой длиной волны в ближнем ИК диапазоне.

Следует отметить, что предел равновесной растворимости Sn как в Ge так и в Si не превышает соответственно $\sim 10^{19}$ и 5×10^{19} ат/см³ [4,5].

Поэтому формирование сплавов $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ с высоким содержанием Sn требует применения неравновесных методов. В настоящей работе предложен метод формирования сплавов $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, основанный на процессе сегрегации атомов Ge и Sn на границе раздела SiO_2/Si при окислении структур Si/SiGeSn/Si и Si/GeSn/Si .

Приготовление образцов

В ходе работы исследовались пластины кремния со структурами $\text{Si/Si}_{0,4}\text{Ge}_{0,5}\text{Sn}_{0,1}/\text{Si}$ (далее – C1) и $\text{Si/Ge}_{0,93}\text{Sn}_{0,07}/\text{Si}$ (далее – C2). В качестве подложек для C1 и C2 и использовались пластины кремния ориентации (001) n-типа проводимости. Структуры создавались методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Сначала выращивался буферный слой Si толщиной 100 нм. Далее, при температуре 170°C осаждался сплав C1 толщиной 3 нм и сплав C2 толщиной 1 нм. Низкая температура процесса выбиралась для предотвращения сегрегации Sn за пределы формируемого слоя уже в процессе МЛЭ-выращивания. Затем для структур C1 и C2 осаждался поверхностный слой Si толщиной 20 нм при температуре 170°C. Скорость роста составляла 2 Å/s при выращивании Si и 0,22 Å/s при выращивании C1 и C2. Затем пластины разрезались на образцы 10×10 мм², которые подвергались окислению в среде сухого кислорода. Окисление образцов C1 и C2 проводилось при температурах 925°C и 950°C в течение 15-130 минут. Химический состав образцов исследовался с помощью резерфордского обратного рассеяния каналированных ионов (РОРКИ) с использованием ионов He^+ с энергией 1,5 МэВ. Структурно-фазовый состав был исследован методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) образцов, приготовленных методом химико-динамического травления в виде планарных (параллельных поверхности) срезов. Использовался просвечивающий электронный микроскоп ЭМ-125 с ускоряющим напряжением 100 кВ.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры РОРКИ до и после окисления исходных структур C1 и C2. Отличительной особенностью спектров является присутствие пиков, которые были идентифициро-

ваны как пики Ge и Sn. Из рисунка видно, что спектры РОРКИ от исходных структур содержат пики в области каналов 360-460. Обнаружено, что при оксидировании происходит сдвиг (сегрегационное оттеснение движущимся фронтом окисления) атомов Ge и Sn в глубину подложки. Так, смещение пика Ge происходит из области каналов 380-400 в область каналов 370-390, при этом, величина смещения оказывается одинаковой как для Ge так и для Sn и составляет около 10 каналов. Более того, установлено, что величина сдвига и соответствует толщине выращенного слоя SiO₂. Высота пиков, их форма, а также интегральная площадь под пиками не изменяются, что позволяет предположить сохранение концентрации Ge и Sn в слое SiGeSn для структуры C1 и в слое GeSn для структуры C2.

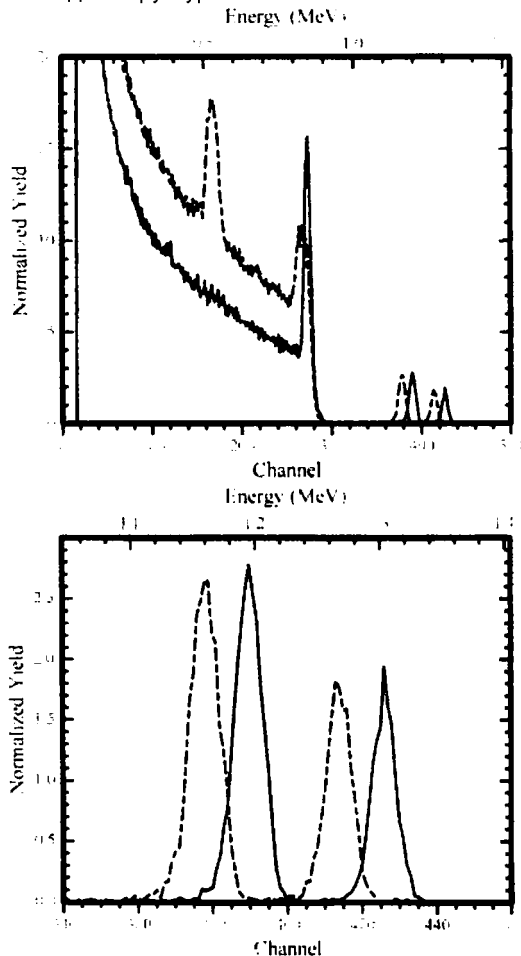


Рис. 1 Спектры РОР в каналированном режиме
а) — исходная структура, - - отжиг 925 °С 60 мин
б) область каналов 350-450 спектра а)

По результатам РОР исследований можно сделать вывод, что при термическом окислении исходных образцов, наряду с сегрегационным оттеснением, имеют место и другие механизмы перераспределения примеси. Это, во-первых, миграция Ge в подложку и образование SiGe сплава, во-вторых, захват атомов Sn в пленку SiO₂ и диффузионное перераспределение Sn к поверхности. Так, сравнительный анализ спектров РОР и РОРКИ позволяет сделать вывод, что часть Ge (~7%) занимает междуузельное по-

ложение. Это, вероятно, связано с диффузионным перераспределением атомов Ge в Si подложку и образованием сплава SiGe переменного состава на границе раздела Si/SiO₂. Тем не менее, из результатов исследований однозначно следует, что доминирующим механизмом является сегрегационное оттеснение Ge и Sn фронтом окисления.

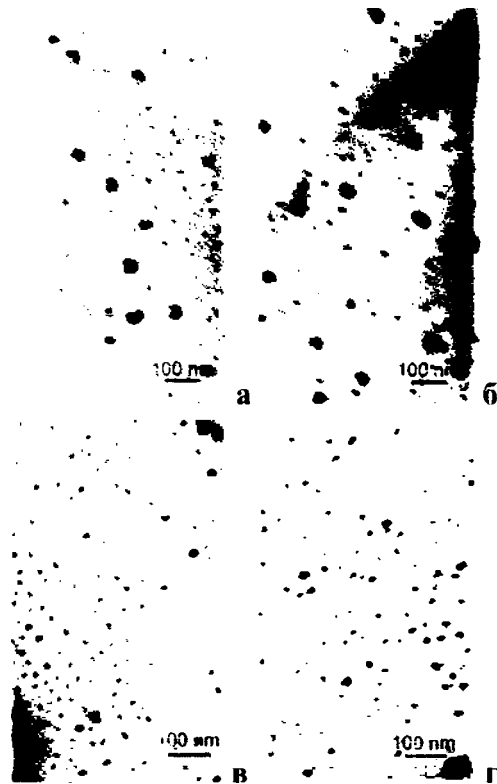


Рис. 2 Светлопольные ПЭМ микрофотографии от образцов

C2 а) 925 °С 60 мин б) 950 °С 60 мин
C1 в) 925 °С 60 мин г) 925 °С 130 мин

Исследование структурно-фазовых превращений при оксидировании (Т=925°С) исходных образцов, проводилось методом ПЭМ в режиме светлого поля (рис. 2). Микрофотографии содержат темные пятна нанометровых размеров на светлом фоне, плотность распределения и размер которых зависят от композиционного состава исходных структур C1 и C2. Более темный, по сравнению с фоном, абсорбционный ПЭМ-контраст пятен указывает на то, что соответствующие им структурные образования являются преципитатами, включающими в свой состав более тяжелые атомы, чем атомы окружающей матрицы. Исследования в режиме микродифракции и сравнительный анализ светлопольных и темнопольных изображений позволяют сделать вывод, что данные преципитаты обладают кристаллической структурой. Таким образом, указанные темные пятна на светлопольных ПЭМ микрофотографиях (рис. 2) являются нанокристаллами (НК), а из результатов сравнительных исследований методами ПЭМ и РОРКИ можно предполагать, что указанные НК включают в свой состав атомы Ge и Sn. По результатам ПЭМ ис-

следований установлено, что размеры НК зависят от условий оксидирования образцов. Так, по мере увеличения времени оксидирования при одной и той же температуре увеличивается размер НК и сокращается их количество. Это хорошо согласуется с механизмом вызревания Оствальда, согласно которому при диффузионном распаде пересыщенных твердых растворов происходит рост больших преципитатов за счет поглощения малых [6]. Из микрофотографий получена информация и о форме НК. Некоторые из НК имеют ярко выраженную фасетированную форму и в проекции на плоскость изображения имеют вид квадратов. Вместе с тем, зарегистрирована большая фракция НК сферической формы.

По результатам ПЭМ исследований определено распределение НК по размерам. Установлено, что средняя поверхностная плотность НК равна $4.5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ и средний размер $\sim 10 \text{ нм}$.

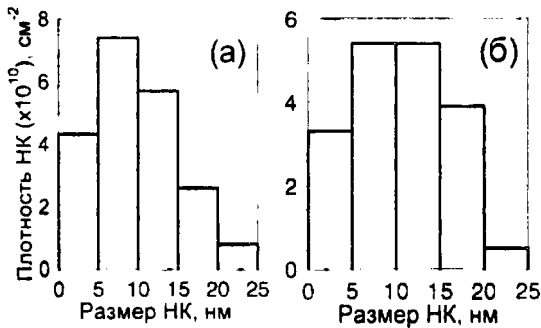


Рис. 3 Распределение НК по размерам.

(а) - Si/Ge_{0.95}Sn_{0.07}/Si, (б) - Si/Si_{0.4}Ge_{0.5}Sn_{0.1}/Si

На рис. 3 представлена гистограммы распределения НК по размерам, где диапазон размеров НК до 25 нм разделен на группы, каждой из которых соответствует значение поверхностной плотности. На гистограмме имеется максимум, соответствующий размерам НК 5-15 нм для структуры С1 и 5-10 нм для структуры С2. Распреде-

ние концентраций нанокристаллов в зависимости от их размера является более пологим для структуры С1 чем для структуры С2. Предполагается, что подобный вид распределения обусловлен различным композиционным составом исходных структур С1 и С2, а также влиянием условий термического оксидирования.

По результатам исследований ПЭМ и РОПКИ проведена оценка композиционного состава нанокристаллов, сформированных в структурах С1 и С2 после термического оксидирования. Установлено, что в предположении атомной плотности внутри преципитатов $4 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$, состав преципитатов близок к Ge_{0.79}Sn_{0.21}

Заключение

Изучены особенности сегрегационного перераспределения примесей Ge и Sn в образцах Si-GeSn/Si и GeSn/Si. Методами РОПКИ и ПЭМ установлено, что перераспределение примеси при сегрегационном оттеснении является определяющим механизмом в процессе сегрегационного формирования НК GeSn. Полученные НК имеют средний размер $\sim 10 \text{ нм}$, поверхностную плотность $\sim 4.5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ и композиционный состав, близкий к Ge_{0.79}Sn_{0.21}.

Список литературы

1. Gang He and Harry A. Atwater // Phys. Rev. Lett. - 1997. - № 79. - P.1937.
2. Gang He and Harry A. Atwater // Appl. Phys. Lett. - 2000. - № 77. - P.3418.
3. Ragan R. et. al. // Appl. Phys. Lett. - 2000. - № 77. - P.3418.
4. Ragan R. et. al. // Mat. Sci. Eng. - 2001. № 87. - P.204.
5. R. Swalin, Thermodynamics of Solids, 2nd, John Wiley and Sons, New York, 1972. p. 141.
6. Лифшиц И. М., Слезов В.В. // ЖЭТФ. - 1958. Т. 35, № 2. - С.479.

Ge_{1-x}Sn_x NANOCRYSTALS FORMATION IN SiO₂/Si STRUCTURE

S.L.Prokopyev¹⁾, A.G.Novikov¹⁾, K.V.Yatsko¹⁾, A.N.Larsen²⁾, J.L.Hansen²⁾, P.I.Gaiduk¹⁾

¹⁾Department of Physical Electronics, BSU, 5, Kurchatov str., Minsk, Belarus,
Phone (+375-17)278-97-00; E-mail: gaiduk@bsu.by

²⁾Department of Physics, University of Aarhus, DK-8000, Aarhus, Denmark

We report on formation of Ge_{1-x}Sn_x nanocrystals in SiGeSn/Si and GeSn/Si structures after thermal oxidation. The structures were investigated by transmission electron microscopy (TEM) and Rutherford backscattering spectroscopy (RBS). SiGeSn and GeSn alloy layers were deposited on Si substrates of (001) orientation by molecular beam epitaxy (MBE) at 170°C and were subjected to thermal oxidation at 925°C and 950°C for 15-130 min in O₂ atmosphere. It is found by comparative TEM and RBS investigations that Ge_{1-x}Sn_x nanocrystals are located at the SiO₂/Si interface. The average size and density are $\sim 10 \text{ nm}$ and $4.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ respectively. The composition of the nanocrystals is roughly estimated of Ge_{0.79}Sn_{0.21}.

О ПРОЧНОСТИ И РАЗРУШЕНИИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ПРИ ТЕПЛОВОМ УДАРЕ

В.Т.Пунин, А.В.Грунин, А.М.Молитвин, А.В.Гришин, С.А.Горностай-Польский
 Российский Федеральный Ядерный Центр – ВНИИЭФ.607188, Нижегородская область, Саров,
 пр. Мира, 37, РФЯЦ–ВНИИЭФ, ИЯРФ. Факс: (831-30) 4-55-69. E-mail: a-molitin@expd.vniief.ru

Создание разнообразных облучательных установок способствовало изучению механических свойств конструкционных материалов в условиях воздействия мощных потоков излучения: лазерного, рентгеновского, пучка ионов и т.д. Интенсивно исследуются такие явления, как поверхностное и глубинное упрочнение металлов и сплавов при облучении, генерация упругих и ударных волн, разрушение материалов при тепловом ударе и т.д.

В докладе обсуждаются результаты исследований прочностных свойств и закономерностей разрушения металлов и сплавов в условиях воздействия рентгеновского излучения. В качестве испытуемых объектов при проведении исследований использовались фольги из меди, никеля, титана, латуни, бронзы, молибдена, вольфрама, тантала, кадмия, свинца, цинка, серебра и некоторых конструкционных сталей толщиной от 0,005 до 1 мм, а также конусы, конические оболочки, диски и стержни из алюминиевого сплава Д16Т. Диаметр металлических фольг был выбран достаточно большим (10–16 мм) по сравнению с их толщиной, чтобы в центральной части фольг не сказывалось влияние боковой разгрузки, а фронтальная (обращенная к источнику рентгеновского излучения) и тыльная (теневая) поверхности фольг были свободны, что позволило рассматривать процессы откольного разрушения в одномерном приближении.

Представлены временные зависимости откольной прочности и критической удельной энергии разрушения названных выше металлов и сплавов при тепловом ударе, инициированном рентгеновским излучением. Долговечность металлов и сплавов при тепловом ударе экспоненциально убывает с ростом амплитуды разрушающих напряжений (откольной прочности) и может быть описана с позиций кинетической концепции прочности. Критическая удельная энергия разрушения материала, необходимая для совершения работы отрыва материала, разделения подвергнутого тепловому удару металлического образца на части, возрастает с ростом времени действия растягивающих напряжений в сечении откола. К снижению порога разрушения и увеличению степени разрушения объекта при тепловом ударе могут приводить геометрические эффекты, обусловленные кумуляцией напряжений, возникновением кумулятивных выбросов материала, потерей устойчивости при воздействии мощных потоков энергии проникающего излучения на конусы, конические оболочки, диски и стержни.

Найденные закономерности разрушения металлов и сплавов при тепловом ударе могут быть использованы при проведении дальнейших исследований, а также для развития учения о прочности твердых тел. Намечены перспективы дальнейших исследований закономерностей разрушения конструкционных материалов при тепловом ударе, инициируемом электронным пучком импульсного ускорителя электронов СТРАУС-2.

Введение

В последние десятилетия интенсивно изучаются прочностные свойства материалов в условиях воздействия мощных потоков энергии излучения: электронного, рентгеновского, лазерного, пучка ионов и т.д. (см., напр., [1-9]).

В докладе представлены результаты исследований прочностных свойств и разрушения металлов и сплавов при тепловом ударе, инициированном рентгеновским излучением, обсуждавшиеся ранее в работах [4-9], и намечены перспективы дальнейших исследований.

Основная часть

Экспериментальные данные получены путем импульсного облучения модельных сборок с металлическими образцами. С целью наблюдения "чистого" откола были исключены процессы испарения и плавления вещества фольг. Исследовались фольги из меди (М1, М1Т, М1М), никеля (НП2, НП2М), титана (ВТ1-0), латуни (Л62, Л63), бронзы (БрБ2, БрБ2М), молибдена (МЧ-1), вольфрама, тантала (ТЧ), кадмия, свинца, цинка, серебра и конструкционных сталей (08, 10, Х18Н10Т и 65Г) толщиной от 0,005 до 1 мм. Диаметр фольг (10–16 мм) был выбран достаточно большим по сравнению с их толщиной, чтобы в центральной части фольг не сказывалось влияние боковой разгрузки, а поверхности фольг были свободны, что позволило рассматривать процессы откольного разрушения в одномерном приближении.

Расчетно-экспериментальные данные по откольному разрушению меди при тепловом ударе, инициированном рентгеновским излучением, нанесены на рис.1. Точки 1 означают отсутствие видимого разрушения, 2 – зарождение откола (начало видимого разрушения), 3 – откол или полное разрушение образца.

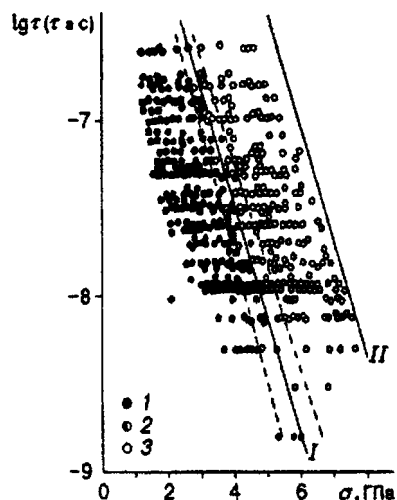


Рис. 1. Временные зависимости откольной прочности меди при тепловом ударе (I) и ударном нагружении (II).

Сплошной линией I на рис.1 показана граница откольного разрушения меди, отождествляемая с динамической ветвью долговечности меди при тепловом ударе. Она отделяет область разруше-

ния меди при тепловом ударе от области, в которой медь еще сохраняет свою видимую целостность. Линией II показана динамическая ветвь долговечности меди, полученная в [10] методом соударения пластин. Расхождение в положениях линий I и II обусловлено как уменьшением откольной прочности меди с повышением температуры, так и отмеченным в [4–8] влиянием особенностей процессов деформации меди при тепловом ударе по сравнению с режимом соударения пластин.

Линиями 1–16 на рис.2 нанесены найденные в [4–8] временные зависимости откольной прочности металлов и сплавов в условиях воздействия рентгеновского излучения.

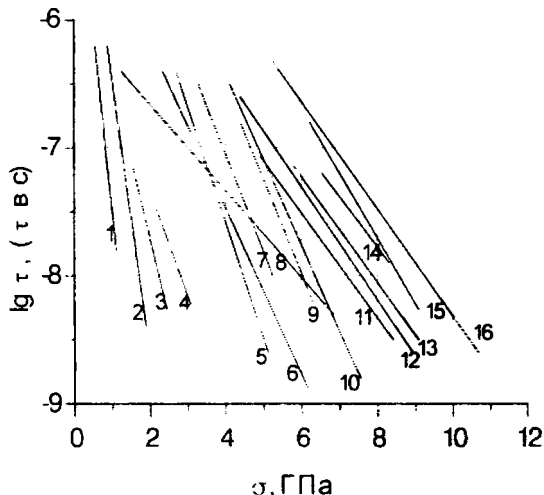


Рис. 2. Временные зависимости откольной прочности свинца (1), кадмия (2), цинка (3), серебра (4), латуни (5), меди (6), бронзы (7), молибдена (8), титана (9), стали 10 (10), вольфрама (11), никеля (12), стали X18H10T (13), стали 65Г (14), стали 08 (15) и тантала (16) при тепловом ударе.

В диапазоне от $\sim 10^{-6}$ до $\sim 10^{-9}$ с долговечность металлов при тепловом ударе экспоненциально убывает с ростом амплитуды разрушающих напряжений, что соответствует кинетической концепции образования откола.

Данные по откольному разрушению металлов при тепловом ударе могут быть описаны с помощью модели кинетики откольного разрушения [4,10], связывающей амплитуду разрушающих напряжений (откольную прочность σ) и время их действия (долговечность τ) соотношением

$$\sigma = \frac{1}{\gamma \Omega} (U_0 - kT \ln \frac{\tau}{\tau_0}),$$

где Ω – атомный объем; U_0 – энергия сублимации атомов решетки; T – эффективная температура; k – постоянная Больцмана; A, γ, τ_0 – параметры.

Рассмотрение откола с позиций энергетического подхода [11], основанного на сопоставлении запаса энергии в образце и работы разрушения, позволило оценить удельную энергию разрушения металла, необходимую для совершения работы отрыва, разделения на части подвергнувшегося воздействию теплового удара плоского образца.

Найденные в [4–8] временные зависимости критической удельной энергии разрушения меди, никеля, титана, латуни, бронзы, сталей (08, 10, X18H10T и 65Г), молибдена, вольфрама, тантала, кадмия, серебра, цинка и свинца при тепловом ударе нанесены на рис.3 линиями 1–16.

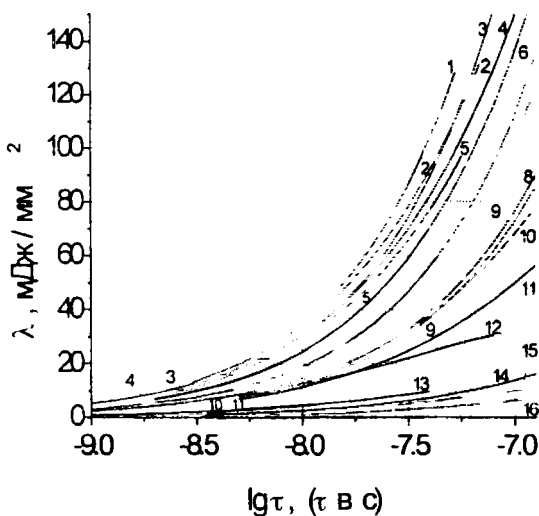


Рис. 3. Временные зависимости критической удельной энергии разрушения стали 08 (1), стали 65Г (2), титана (3), никеля (4), стали X18H10T (5), тантала (6), стали 10 (7), бронзы (8), латуни (9), меди (10), вольфрама (11), молибдена (12), серебра (13), кадмия (14), цинка (15) и свинца (16) при тепловом ударе.

Временные зависимости критической удельной энергии разрушения исследованных металлов и сплавов при тепловом ударе, инициированном рентгеновским излучением, можно описать выражением

$$\lambda_c = \alpha \tau (\beta + \lg \Theta)^2$$

где Θ – безразмерная величина, равная τ ; α, β – параметры материала.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что критическая удельная энергия разрушения металла, необходимая для совершения работы отрыва, разделения на части подвергнувшегося воздействию теплового удара плоского металлического образца, не является константой металла. Критическая удельная энергия разрушения металла зависит от условий нагружения, возрастает с увеличением времени действия растягивающих напряжений в сечении откола, что согласуется с [11,12].

Прогнозируя стойкость элементов и узлов конструкции к разрушающему действию интенсивных потоков энергии проникающего излучения, необходимо иметь в виду, что прогнозирование может оказаться недостаточно корректным и привести к ошибочным выводам, если не учесть вероятность проявления геометрических эффектов при тепловом ударе. В работах [7–9] показано, что геометрические эффекты могут привести к снижению порога разрушения и увеличению степени разрушения объекта за счет кумуляции напряжений, возникновения кумулятивных выбросов материала, потери устойчивости при им-

пульсном воздействии мощных потоков энергии рентгеновского излучения на конусы, конические оболочки, диски и стержни.

Так, например, на конической оболочке из алюминиевого сплава Д16Т с углом раствора конуса 90° и диаметром основания 25 мм, подвергшейся воздействию рентгеновского излучения, зарегистрирован кумулятивный выброс из тыльной вершины конуса, приведший к образованию небольшого кратера на мишени. Произошел и тыльный откол конической оболочки (см. рис.4).

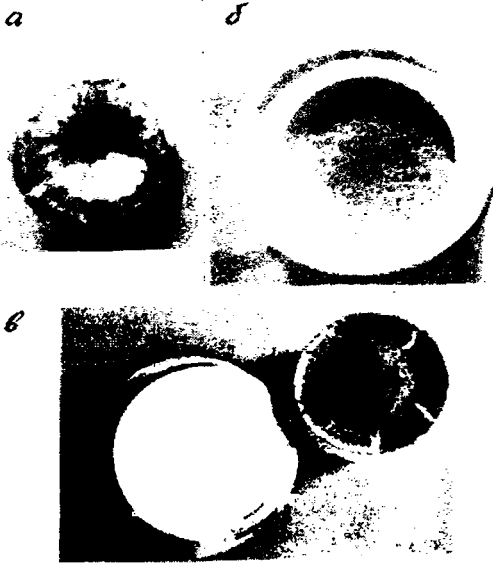


Рис. 4. Результат воздействия теплового удара на коническую оболочку из Д16Т с углом раствора конуса 90° и диаметром основания 25 мм.

а – отколовшаяся тыльная часть; б – вид с тыльной стороны оболочки; в – мишень и отколовшаяся часть.

На конической оболочке из Д16Т с углом раствора конуса 45° и диаметром основания 25 мм, находившейся в таких же условиях облучения, зарегистрирован выброс шарика диаметром около 0,9 мм из тыльной вершины конической оболочки, не повредившего мишень. Зарегистрирован и не полностью завершённый тыльный откол. Концентрация поглощенной энергии на лицевой поверхности конических оболочек составляла величину 10,7 кДж/г.

Кумуляция напряжений в конических оболочках может привести не только к кумулятивному выбросу из тыльной вершины конической оболочки, но и к объемному ее разрушению, вследствие чего вершина конуса приобретает зубчатую форму. Особенно наглядно этот эффект был зарегистрирован на сплошных конусах из Д16Т (см. рис.5). С уменьшением угла раствора конуса эффект кумуляции напряжений уменьшается, уменьшается и степень разрушения конусов, а увеличение флюенса энергии рентгеновского излучения приводит к более яркому проявлению эффекта кумуляции напряжений и, как следствие этого, – к увеличению степени разрушения конических образцов.



Рис. 5. Результат воздействия теплового удара на сплошные конусы из Д16Т с диаметром основания 12 мм и углами раствора конуса $62^\circ(1)$, $27^\circ(2)$, $14^\circ(3)$, $7^\circ(4)$, $5^\circ(5)$. Вид сбоку. Оси конусов совпадали с направлением облучения.

Найденные закономерности разрушения металлов и сплавов при тепловом ударе могут быть использованы при проработке методологии проведения экспериментов на моделирующих установках, а также для дальнейшего развития учения о прочности твердых тел при импульсном нагружении.

При проведении дальнейших исследований закономерностей разрушения конструкционных материалов при тепловом ударе, инициируемом электронным пучком импульсного ускорителя электронов СТРАУС-2 [13], может быть использована следующая схема расчетно-экспериментальных исследований.

Определив из эксперимента такие параметры ускорителя СТРАУС-2, как форма импульса электронного излучения, энергетический спектр и флюенс энергии излучения, используя методику и программу ЭЛИЗА [14], рассчитать распределение поглощенной энергии по толщине образца на любой момент времени облучения. Характер волновых процессов и эволюцию напряжений в различных сечениях подвергнутого тепловому удару образца (в т.ч. амплитуды и времена действия напряжений) можно рассчитать по методике и программе УП-ОК [15]. Используя энергетический критерий разрушения [11], можно провести расчеты критической удельной энергии разрушения. Анализируя результаты расчетов с учетом результатов дефектации подвергнувшихся тепловому удару образцов, можно установить закономерности разрушения материалов при тепловом ударе, как это было сделано ранее в работах [4-8].

Если же экспериментально измерены распределения поглощенной энергии по толщине облучавшихся образцов и форма импульса электронного излучения, то, используя возможности методики и программы УП-ОК [15] и результаты дефектации облученных образцов, можно выявить

закономерности разрушения материалов при тепловом ударе. Более того, возможно и решение обратной задачи: по известным распределениям поглощенной энергии по толщине облучавшихся образцов можно восстановить и энергетический спектр электронного излучения, оценить величину флюенса энергии излучения.

Экспериментально определив время действия разрушающих напряжений и их амплитуду, можно найти временную зависимость откольной прочности материала при тепловом ударе. Ценность этих данных неизмеримо возрастёт, если их дополнить экспериментальными данными о распределениях поглощенной энергии по толщине соответствующих образцов, что позволит не только провести сравнение расчетных и экспериментальных данных по параметрам разрушающих напряжений, но и найти временные зависимости критической удельной энергии разрушения материалов при тепловом ударе.

Комплексное использование расчетных и экспериментальных методов, взаимно дополняющих друг друга, позволит повысить достоверность информации о закономерностях разрушения материалов при тепловом ударе.

Заключение

Результаты работы могут быть использованы при проработке методологии проведения экспериментов на моделирующих установках, а также

для дальнейшего развития учения о прочности твердых тел при импульсном нагружении.

Список литературы

1. *Eliezer S., Gilath I., Bar-Noy T.* // J. of Appl. Phys. - 1990. - V. 67. - № 2. - P.715.
2. *Boustie M., Cottet F.* // J. Appl. Phys. - 1991. - V. 69. - № 11. - P.7533.
3. Физика ядерного взрыва: Т.2. Действие взрыва / МО РФ. ЦФТИ. - М.: Наука, 1997.
4. *Молитвин А.М., Борин И.П.* // Металлы. - 2001. - № 3. - С.97.
5. *Молитвин А.М.* // Металлы. - 2002. - № 4. - С.66, С.76.
6. *Молитвин А.М., Борин И.П.* // Труды РФЯЦ-ВНИИЭФ. - 2002. - вып. 3. - С.314.
7. *Молитвин А.М.* // Физика и химия обработки материалов. - 2002. - №4. - С.13.
8. *Молитвин А.М.* // ПМТФ. - 2003. - т. 44. - № 1. - С.163.
9. *Молитвин А.М., Борин И.П., Босамыкин В.С.* // ПМТФ. - 1996. - т. 37. - № 5. - С.162.
10. *Борин И.П., Новиков С.А. и др.* // Докл. АН СССР. - 1982. - т. 266. - № 6. - С.1377.
11. *Иванов А.Г.* // Физика горения и взрыва. - 1975. - т. 11. - № 3. - С.475.
12. *Огородников В.А. и др.* // Физика горения и взрыва. - 1982. - т. 35. - № 1. - С.108.
13. *Гордеев В.С. и др.* // Тр. ВНИИЭФ. - 2002. вып. 1. - С.402.
14. *Донской Е.Н.* // ВАНТ. Сер. ММФП. -1993. - вып. 1, - С.3.
15. *Иванова Г.Г. и др.* // ВАНТ. Сер. МиПЧРЗМФ. - 1982. - вып. 3(11). - С.11.

ON STRENGTH AND FAILURE OF METALS AND ALLOYS UNDER THERMAL SHOCK

V.T.Punin, A.V.Grunin, A.M.Molitin, A.V.Grishin, S.A.Gornostaj-Pol'ski

Russian Federal Nuclear Center – All-Russia Scientific Research Institute of Experimental Physics, Nizhni Novgorod region, Sarov, Mira Ave., 37, RFNC – VNIIEF, INRP.

Fax: (831-30) 4-55-69. E-mail: a-molitin@expd.vniief.ru

The production of different irradiating facilities has stimulated the study of mechanical properties of structural materials under the effect of high power radiation fluxes: X-ray, laser, ion beam fluxes etc. Widely studied are surface and deep strengthening of metals and alloys under irradiation, generation of elastic and shock waves, failure of materials under thermal shock etc. The technical paper gives the results of investigating strength properties and failure regularities of metals and alloys under X-radiation. As objects under investigation foils of copper, nickel, titanium, brass, bronze, molybdenum, tungsten, tantalum, cadmium, lead, zinc, silver and some structural steels 0.005 – 1mm thick were used as well as cones, conical shells, discs and rods of aluminum alloy D16. The diameter of metal foils was chosen to be sufficiently large (10-16mm) as compared to their thickness so that side unloading does not effect the central part of foil. Thus, the front part of foils (facing the X-ray source) and the back (shadow) surfaces of foils are free what makes it possible to consider the processes of spalling fracture in a one-dimensional approximation.

There are presented time dependencies of spalling fracture and critical specific energy of destruction of metals and alloys cited above under thermal shock initiated by X-ray radiation. The longevity of metals and alloys under thermal shock reduces exponentially with the growth of amplitude of rupture stress (spalling strength) and can be described from the point of view of kinetic concept of strength. The critical specific energy of material destruction required to carry out the work of material detachment, separation to segments of the object incurred to thermal shock, grows with the increase of the duration of tensile stresses effect in the spall cross-section. The geometric effects conditioned by cumulation of voltages, occurrence of cumulative ejection of material, loss of stability under the effect of intense fluxes of penetrating radiation energy to cones, conic shells, discs and rods can lead to the decrease of fracture threshold and to the increase of the degree of object failure under thermal shock.

The regularities of metals and alloys destruction under thermal shock found in the researches can be used at carrying out further investigations as well as at developing the study on solids strength. The prospects of further researches in structural materials failure regularities under thermal shock initiated by electron beam of STRAUS-2 pulse accelerator of electrons.

ПРОВОДИМОСТЬ СЛОЕВ АЛАЗА, ОБЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ Kr и Bi

М.С. Русецкий¹⁾, Н.М. Казючиц¹⁾, А.А. Мельников¹⁾, В.А. Скуратов²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, г. Минск

²⁾Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна

Обнаружено резкое возрастание проводимости в имплантированном высокоэнергетическими ионами Kr и Bi слое алмаза типа IIa, связанное с перекрытием дефектных областей вдоль траектории ионов. Для более тяжелых ионов Bi скачок проводимости сдвинут в сторону более высоких флюенсов. Предполагается, что при торможении ионов Bi в кристаллической решетке выделяется энергия, которой достаточно для частичной рекристаллизации алмаза.

Введение

Проведенные в работе [1] исследования показали, что облучение кристаллов алмаза высокоэнергетическими ионами Kr с энергией 245 МэВ и Bi с энергией 710 МэВ приводит к полному подавлению токов монополярной инжекции. Уменьшение инжекционного тока обусловлено введением глубоких донорных уровней в запрещенную зону кристалла, однако электрические свойства дефектов, связанных с такими уровнями, не исследованы.

Целью работы было исследование электрических характеристик приповерхностного слоя алмаза, имплантированного высокоэнергетическими ионами Kr и Bi.

Результаты и их обсуждение

В экспериментах использовались образцы природного алмаза типа IIa, облученные ионами Kr с энергиями 245 МэВ в диапазоне доз $1,0 \cdot 10^{11} - 1,2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ или ионами Bi с энергией 710 МэВ в диапазоне доз $1,0 \cdot 10^9 - 7,0 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Средний проекционный пробег R_p ионов Kr и Bi составляет, соответственно 16 и 22 мкм. Контакты к облученному слою формировались нанесением серебряной пасты. Вольтамперные характеристики контактов были линейными. Измерения температурных зависимостей электропроводности проводили на постоянном токе в диапазоне температур 300–600 К.

На рис. 1 представлена дозовая зависимость проводимости облученных ионами Kr и ионами Bi слоев алмаза, измеренная при комнатной температуре. Как видно из рисунка, при флюенсах менее $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, проводимость в имплантированном слое практически отсутствует, и имплантированный слой сохраняет свои диэлектрические свойства. Дальнейшее повышение дозы приводит к резкому возрастанию проводимости. Для ионов Kr, например, проводимость увеличивается на десять порядков в небольшом интервале флюенсов от $5 \cdot 10^{12}$ до $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Далее с дозой значение проводимости практически не меняется.

В то же время для ионов Bi скачок проводимости наблюдается при существенно больших дозах имплантации.

Температурная зависимость проводимости имплантированных ионами Kr слоев показана на рис. 2. Следует отметить, что для доз облучения менее $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, проводимость не наблюдалась во всем диапазоне температур измерения, а при дозе $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ регистрировалась только при температуре выше 500°K. Как видно из рисунка 2,

температурные зависимости проводимости носят активационный характер. Наклон активационных зависимостей уменьшается с ростом дозы имплантации, что свидетельствует об уменьшении энергии активации проводимости.

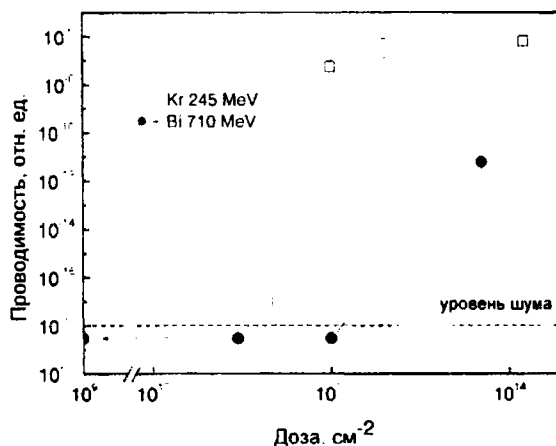


Рис. 1. Зависимость проводимости кристаллов природного алмаза типа IIa от дозы облучения ионами Kr и Bi. Температура измерения 300 К.

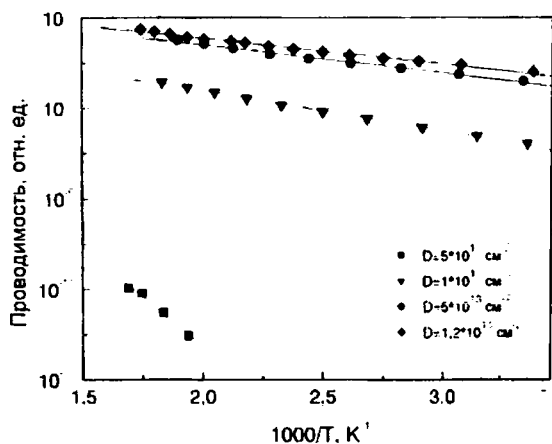


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости слоев природного алмаза типа IIa, облученных ионами Kr с энергией 245 МэВ.

Дозовая зависимость энергии активации проводимости имплантированных ионами Kr слоев представлена на рисунке 3. В окрестности дозы имплантации $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ энергии активации резко уменьшается и далее с дозой мало меняется.

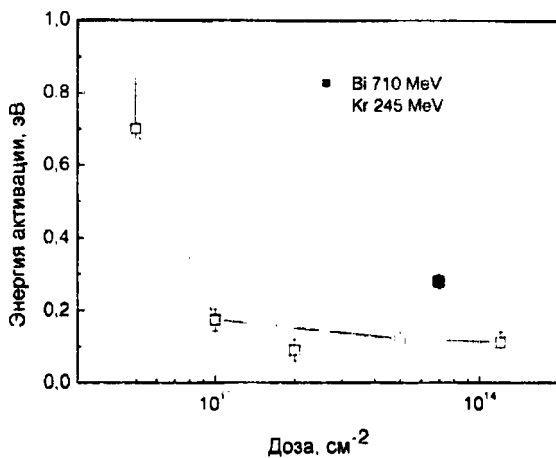


Рис. 3. Дозовая зависимость энергии активации проводимости облученных ионами Kr слоев природного алмаза типа IIa.

Полученные данные свидетельствуют о включении дополнительного канала проводимости, начиная с некоторой критической дозы имплантации.

Как было установлено в [1], при облучении алмаза высокоэнергетическими ионами Kr наблюдается линейное накопление радиационных дефектов вплоть до дозы 10^{13} см⁻². При дальнейшем увеличении дозы скорость накопления дефектов снижается. Изменение скорости накопления дефектов объясняется авторами аннигиляцией вновь созданных подвижных дефектов с ранее введенными устойчивыми вследствие перекрытия дефектных областей образующихся вдоль траектории иона - ионных треков.

Вариация электропроводности облученного слоя, коррелирует с характером накопления дефектов в нем. Доза, соответствующая изменению скорости накопления дефектов, одновременно является дозой критического изменения электрических характеристик облученного слоя, при которой наблюдается скачкообразный рост проводимости и резкое уменьшение энергии активации проводимости. Исходя из этого, критическое изменение электрических характеристик облученного высокоэнергетическими ионами слоя алмаза может быть также связано с перекрытием дефектных областей образующих треки высокоэнергетических ионов.

CONDUCTIVITY OF DIAMOND LAYERS IRRADIATED WITH HIGH ENERGY IONS Kr AND Bi

M. Rusetsky¹, N. Kazuchits¹, A. Melnikov¹, V. Skuratov².

¹Belarussian State University, 220050 Minsk, Belarus.

²JINR, Dubna, Russia.

The influences of swift heavy ions irradiation on electrical conductivity of natural diamond has been studied. It was found a rapid growth of conductivity at some critical dose of irradiation. For more heavy Bi ions the dose dependence is shifted towards the higher irradiation dose. The rapid growth of conductivity at some dose can be attributed to overlapping of defects areas along the ion tracks. The difference in dose dependence for Kr and Bi irradiation possibly relates to self-annealing/recrystallization of lattice due to higher energy loss of Bi ions.

Дополнительный канал проводимости в диэлектрическом алмазе должен быть образован, исходя из этого предположения, радиационными дефектами. Дефектную проводящую область, образованную единичным ионом, естественно представить в виде цилиндра с длиной приблизительно равной R_p . Средний диаметр такого цилиндра можно оценить по значению критической дозы. Для ионов Kr он составляет величину 3,2 нм.

Вследствие больших энергии и массы, торможение ионов Bi в алмазе сопровождается существенно большим выделением энергии, чем в случае торможения ионов Kr. Эффективность радиационного дефектообразования для ионов Bi также выше, чем для ионов Kr. Можно ожидать, что и размер дефектных проводящих областей вокруг единичного трека для ионов Bi будет большим. В этом случае скачок проводимости облученного слоя должен наблюдаться при меньших относительно ионов Kr дозах облучения. Однако экспериментальные данные свидетельствуют об обратном. А оценка среднего диаметра дефектной проводящей области для ионов Bi составляет величину не более 1,2 нм.

Для разрешения данного противоречия можно предположить, что высокая плотность электронных потерь ионов Bi приводит к локальному разогреву кристаллической матрицы вблизи ионного трека. В свою очередь такой разогрев ведет к частичному отжигу радиационных дефектов и (или) частичной рекристаллизации алмаза вблизи трека. Возможность рекристаллизации алмаза подтверждается результатами работы [2], авторы которой наблюдали образование нанокристаллов алмаза при облучении графита ионами Kr с энергией 350 Мэв.

Таким образом, исходя из результатов исследований электрической проводимости облученных высокоэнергетическими ионами слоев алмаза, можно констатировать существенное различие в механизмах дефектообразования для ионов Kr и Bi.

Список литературы

1. Melnikov A., Rusetsky M., Varichenko V., Skuratov V., Zaitsev A., Fahrner W.R., Partyka J., Węgierek P. // *Vacuum*. - 2001. - Vol 63/4. - P.725.
2. Daulton, Lewis, Rehn, and Kirk // *MRS Symp. Proc.* // - 1999. - Vol. 540. - P.189.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ИНТЕГРАЛЬНЫЕ МИКРОСХЕМЫ

В.В. Сараев

*Всероссийский Научно-исследовательский Институт Автоматики,
Москва, Россия, т. 095-978-90-85*

В докладе рассматривается компьютерное моделирование термомеханического воздействия излучения на интегральные микросхемы. Приводится пример моделирования воздействия излучения на реальную интегральную микросхему.

Введение

Существующие в настоящее время методы исследования стойкости микросхем к воздействию излучения базируются на использовании моделирующих и имитирующих установок, а также методах компьютерного моделирования. Моделирующие установки не всегда позволяют создать потоки требуемого уровня и спектра в необходимых объемах. Исследование конструкций на имитирующих установках ограничено как локальностью области воздействия имитирующего фактора, так и адекватностью его действия реальному излучению.

Основная часть

Компьютерное моделирование должно отражать процессы энергопоглощения излучения, теплопереноса, возникновения и распространения волн механических деформаций и напряжений в материале конструкции. Модели энерговыделения получены из результатов обработки данных опытов. Физическое и математическое описание термоударов завершено к концу 60-х годов прошлого столетия. В настоящее время модели термоударов реализованы в известных системах компьютерного моделирования, использующих метод конечных элементов. Они учитывают все известные явления поведения материала, такие как упругость, пластичность, затухание и зависимость термомеханических свойств от температуры и скорости деформации. Таким образом, естественный синтез программы расчета энерговыделения и системы моделирования теплопереноса и термоудара позволяет моделировать термомеханическое воздействие излучения на любые объекты.

Для моделирования процесса воздействия излучения создается 3-х мерная компьютерная модель исследуемого объекта, которая разрабатывается в системе автоматизированного конструирования (CAD), и преобразуется в конечно-элементную 3-х мерную модель в системе компьютерного моделирования (рис.1). Далее рассчитывается энерговыделение в каждом конечном объеме, исходя из величины потока, направления и спектра излучения, а также материала данного элемента. Если элемент затеняется другими элементами, то величина падающего потока соответственно уменьшается. Если для рассматриваемого спектра внешнего потока и применяемых материалов разработана модель

вторичного излучения, то она тоже может использоваться для моделирования воздействия.

В соответствии с задаваемой моделью воздействия, величина энерговыделения изменяется во времени и может иметь вид нескольких разноширотных импульсов различной интенсивности.

После определения энерговыделения от первого импульса решается самосогласованная динамическая задача теплопереноса, возникновения и распространения механических напряжений, а также энерговыделения от последующих импульсов.

Механизм теплопереноса учитывает 3 фактора: теплопроводность, излучение и конвекцию. При этом рассматривается зависимость тепловых свойств веществ от температуры.

Упругие и пластические свойства материалов зависят от температуры и скорости деформации. Имеется возможность учёта анизотропии материала и его вязкости. Возможно моделировать следующие типы материалов: металлы, пластмассы, стекла и керамики, резины, композиционные материалы. Разрушение материала описывается моделями хрупкого разрушения, что справедливо для металлов и пластмасс при достигаемых скоростях деформации.

Решение задачи получается в виде изменяющихся во времени цветовых эпюр распределения напряжений, деформаций и температуры по объёму объекта. Возможен вывод изменения указанных параметров в виде обычных графиков в зависимости от времени и/или положения рассматриваемых узлов.

В качестве примера использования программ рассмотрим моделирование воздействия излучения на реальную микросхему. Микросхема, включает 3 транзистора и один стабилитрон. Поскольку эти элементы изготовлены из одинаковых материалов и имеют схожую конструкцию, а расстояние между ними исключает взаимное влияние рассматриваемых эффектов, исследовался кристалл стабилитрона. Кристалл состоит из 3-х слоёв кремния, припоя Al-Ge и алюминия на керамической подложке из нитрида алюминия.

Определение энерговыделения в кристалле стабилитрона показывает, что после облучения температура AlGe припоя значительно выше температуры контактирующего с ним кремния и, следовательно, процесс выравнивания температуры должен сопровождаться нагревом крем-

ниевое кристалла. Если нагрев превысит температуру 390°K и сохранится более 60 с, это приведёт к изменению параметров микросхемы, а, следовательно, и к возможному отказу электронных блоков, в которых она применяется. Конструкционная температурная стойкость кристалла микросхемы определяется наименьшей температурой плавления входящих в неё материалов и составляет 710°K (температура плавления припоя AlGe).

Кроме того, увеличение температуры приведёт к соответствующему расширению материалов микросхемы и, как следствие, появлению механических напряжений. Если эти напряжения превысят предел прочности кристалла, он разрушится. Из проведённых во ВНИИА экспериментов, известно, что предел прочности кристалла микросхемы при статических испытаниях составляет не менее 13 МПа.

Средствами программной системы создана 3-х мерная компьютерная модель кристалла стабилитрона и смоделированы два процесса: медленный (шаг вычислений 10^{-2} с) - определение перераспределения температуры в объёме кристалла и быстрый (шаг вычислений 10^{-9} с) - распространение механических волн в объёме кристалла.

На рисунке 1 показана эпюра распределения температуры в объёме поперечного разреза кристалла стабилитрона сразу после облучения, а на рис.2 график изменения температуры в центральных точках кристалла кремния и в припое.

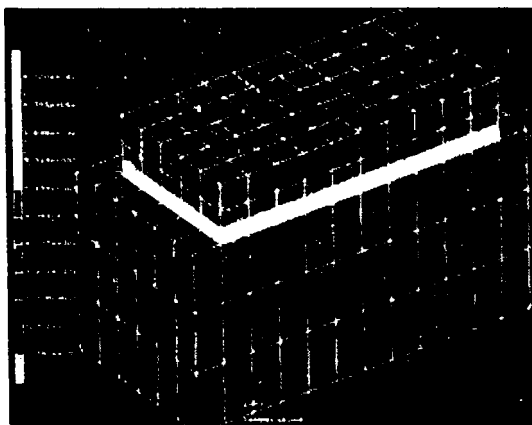


Рис. 1 Распределение температуры в объёме поперечного разреза кристалла стабилитрона сразу после облучения.

Из этих данных следует, что максимальная температура кристалла стабилитрона не превышает 650°K , а температура кремния не превышает 370°K через 10^{-2} с после окончания облучения, т.е. рассматриваемый поток излучения не приводит к потере работоспособности микросхемы.

Рис. 2 График изменения температуры в центральных точках кристалла Si и припоя AlGe.

На рис. 3, 4 показаны эпюры распределения эквивалентного напряжения в объёме поперечного разреза кристалла стабилитрона сразу после облучения и спустя $6 \cdot 10^{-8}$ с, а на рис.5 график изменения во времени эквивалентных напряжений в центральных точках слоёв на границах кремний – припой и припой-алюминий. Из этих данных следует, что максимальное эквивалентное напряжение в кристалле стабилитрона 5.65 Мпа.

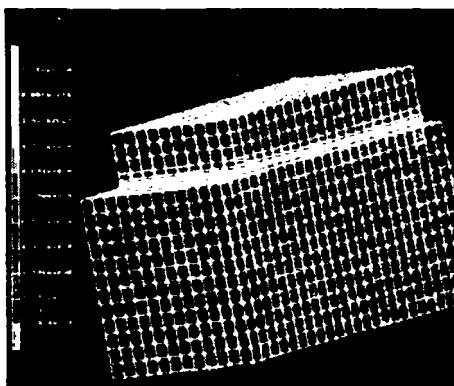


Рис. 3. Распределение эквивалентного напряжения в объёме поперечного разреза кристалла стабилитрона после облучения.

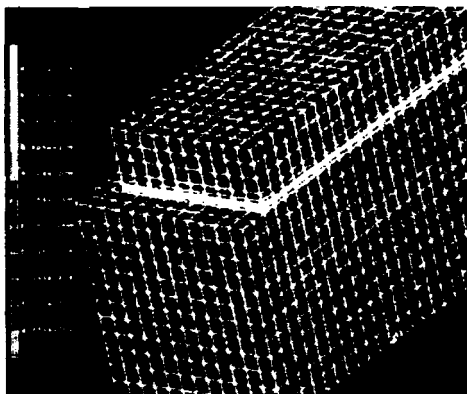


Рис. 4. Распределение эквивалентного напряжения в объёме поперечного разреза кристалла стабилитрона спустя $6 \cdot 10^{-8}$ с после облучения.

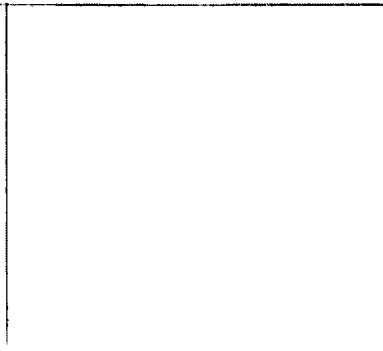


Рис.5 График изменения во времени эквивалентных напряжений в центральных точках слоёв на границах кремний – припой и припой-алюминий.

Заключение

Разработана методика и программная система для моделирования воздействия излучения на интегральные микросхемы.

Computer simulation of thermomechanical impact on integrated circuits

Vladimir Saraev

All Russia Research Institute of Automatics, Moscow, Russia, ph./fax 095-978-90-85, e-mail vnia@vnia.ru

Simulation of radiation effect on the real microcircuit is regarded. Microcircuit consists of 3 transistors and 1 stabilatron. Stabilatron crystal contains 3 layers of silicon, Al-Ge solder alloy and aluminum on the ceramic substrate, made from aluminum nitride. Computer simulation depicts the processes of radiation power absorption, heat transmission, onset and transmission of mechanical deformation waves and voltage in the construction material. After energy-release of the first impulse to have determined, self-consistent dynamic task of heat transmission, onset and transmission of mechanical voltages, and also energy-release of next impulses is solved. Heat transmission process is based on 3 factors: heat conduction, radiation and convection. Here relation of heat substance property to temperature is regarded. Elastic and plastic material properties depend on temperature and deformation rate.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КРИСТАЛЛОХИМИЯ РУТИЛА (TiO₂), ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ КОБАЛЬТА, МАРГАНЦА И ЖЕЛЕЗА

Ю.И.Трошина^{1,2}, Р.И.Хайбуллин¹, В.В.Базаров¹, Р.Г.Гатиятов^{1,2}
О.Н.Лопатин², А.И.Бахтин², И.Б.Хайбуллин¹

¹Казанский физико-технический институт, Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия
тел.: +7-8432-721241 e-mail: rik@kfti.knc.ru

²Казанский Государственный Университет, ул. Кремлевская 18, 420008 Казань, Россия
e-mail: _Juliana_@inbox.ru

Ионы Mn⁺, Fe⁺ и Co⁺ с энергией 40 кэВ были имплантированы в монокристаллические (100)- и (001)-пластинки бесцветного рутила (TiO₂) с дозой 1.5×10¹⁷ ион/см². Ионная имплантация вызывает потемнение пластин, что связано с их радиационным повреждением. Последующий термический отжиг в атмосфере воздуха ведет к восстановлению структуры и изменению цвета рутила в зависимости от внедренного химического элемента и параметров отжига. Природа наведенной окраски рутила с примесью переходных элементов была исследована методами оптической спектроскопии. Анализ оптических спектров показывает, что в случае внедренной примеси марганца или кобальта красно-оранжевая или светло-зеленая окраска рутила обусловлена изоморфным вхождением ионов Mn²⁺ или Co²⁺ в структурные позиции Ti⁴⁺ в матрице TiO₂. В случае примеси железа появление желто-оранжевой окраски у рутила связано с формированием в облученном слое минерала мелкодисперсной фазы гематита (Fe₂O₃).

Введение

Благодаря своим оптическим свойствам монокристаллы синтетического бесцветного рутила пользуются большой популярностью в ювелирной промышленности, как новые драгоценные камни – заменители алмаза. С этой точки зрения исследование физических механизмов окрашивания рутилов в различные цветовые тона представляет не только научный, но и практический интерес.

В данной работе описаны эксперименты по окрашиванию монокристаллических пластинок рутила в различные цвета путем имплантации ионов-хромофоров Mn, Fe и Co с последующим термическим отжигом. Природа наведенной светло-зеленой, желто-оранжевой или красно-оранжевой окраски рутила исследуется методами оптической спектроскопии.

Экспериментальная часть

Ионы Mn⁺, Fe⁺ и Co⁺ с энергией 40 кэВ были имплантированы в монокристаллические (100)- и (001)-пластинки синтетического рутила (TiO₂) с дозой 1.5·10¹⁷ ион/см² при плотности ионного тока 8 мкА/см² на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3. Последующая термическая обработка образцов проводилась в муфельной печи в атмосфере воздуха при различной продолжительности и температуре отжига (500 или 950°C). Оптические спектры пропускания и отражения были записаны в видимом диапазоне длин волн света на спектрофотометре Hitachi-330.

Результаты и их обсуждение

Имплантация ионов переходных элементов и последующий термический отжиг приводят к существенному изменению цветовых характеристик рутила. Исходные практически бесцветные пластинки синтетического рутила в результате ионного облучения приобретают темно-серый оттенок. Последующая термическая обработка в атмосфере воздуха ведет к восстановлению кристаллической структуры (прозрачности) и к изменению цвета образцов рутила. Установлено, что

изменение окраски рутила существенно зависит от химического типа имплантата, кристаллографической ориентации пластинки TiO₂, а также от температуры и продолжительности термического отжига. В частности, (100)- и (001)-пластинки рутила, имплантированные ионами кобальта, после термического отжига при температуре T_a=950 °C в течение 60 минут приобретают светло-зеленую или оранжевую окраску, соответственно. Отжиг пластинок рутила с примесью марганца при аналогичных режимах (T_a=950 °C, 60 мин.) ведет к изменению окраски кристаллов к красно-оранжевому тону. Однако в этом случае наведенная окраска пластинок рутила не зависит от их кристаллографической ориентации. Окраска кристаллов рутила с имплантированной примесью железа также не зависит от ориентации пластин, но существенно зависит от режимов термической обработки. После отжига при T_a=500°C в течение 15 минут образцы рутила с примесью железа приобретают желто-оранжевую окраску, а после высокотемпературного продолжительного отжига (T_a=950 °C, 60 мин.) окраска изменяется к светло-зеленому тону.

Спектры пропускания, как исходной пластинки рутила, так и образцов, имплантированных кобальтом и окрашенных в различные цвета в зависимости от ориентации пластинки, показаны на рисунке 1. Оптический спектр исходной бесцветной пластинки рутила представляет собой практически прямую линию во всем видимом диапазоне длин волн света (кривая 1А). Оптическое пропускание резко снижается в ультрафиолетовой области длин волн. Край оптического поглощения имеет значение λ=415 нм, которое соответствует литературным данным для монокристаллов рутила при комнатной температуре.

Для спектров всех темно-серых пластинок рутила, имплантированных ионами переходных элементов, характерной особенностью является значительное ослабление величины пропускания во всем видимом диапазоне длин волн (см. кри-

вые А или В на рисунках 1-3), что связано с радиационным повреждением матрицы TiO_2 [1].

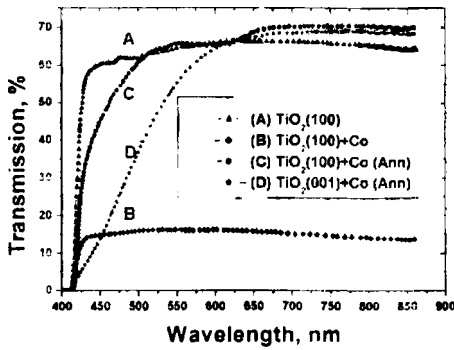


Рис.1. Спектры пропускания исходной (100)-пластинки рутила (А), а также различных пластинок, имплантированных ионами кобальта (В) и окрашенных в светло-зеленый (С) или оранжевый цвет (D) после отжига при $T_a=950^\circ\text{C}$ в течение 60 мин.

Прозрачность имплантированных кобальтом рутилов возрастает, а оптическое пропускание в длинноволновой (красной) области спектра возвращается к исходной величине после термической обработки образцов при температуре $T_a=950^\circ\text{C}$ (кривые 1С и 1D). Восстановление прозрачности и окрашивание рутилов в светло-зеленые или оранжевые тона свидетельствует о процессе восстановления кристаллической структуры матрицы во время высокотемпературного отжига на воздухе. Анализ спектральной зависимости величины пропускания в окрашенных образцах показывает, что для них характерен спад пропускания в коротковолновом диапазоне длин волн от 420 до 500 нм. При этом снижение коротковолнового пропускания существеннее в (001)-, чем в (100)-пластинках TiO_2 (см. кривую 1D и 1C). Таким образом, наведенная оранжевая окраска в (001)-пластинках рутила обусловлена повышенным поглощением света в фиолетовой и зеленой спектральной области длин волн и, соответственно, высоким значением величины пропускания в оранжево-красной области спектра. Для (100)-пластинки рутила светло-зеленая окраска связана с усилением поглощения в фиолетовой области спектра в сравнении с поглощением света для этой области в исходно бесцветных пластинках TiO_2 .

Оптические спектры пропускания образцов рутила, имплантированных марганцем и окрашенных в красные тона после продолжительного термического отжига при температуре $T_a=950^\circ\text{C}$, представлены на рисунке 2. Как видно из рисунка, величина пропускания света в окрашенных образцах рутила с примесью марганца значительно понижена в фиолетово-зеленой области спектра по сравнению с пропусканием исходных пластинок рутила. Это приводит к тому, что цвет образцов изменяется к красно-оранжевым тонам. При этом для (001)-пластинки коэффициент пропускания меньше, чем для (100)-пластинки, что обуславливает более насыщенный (темно-оранжевый) цвет первой из них. Отметим, что в спектральной зависимости пропускания оранже-

вых пластинок рутила имеется особенность, проявляющаяся в наличии точки перегиба для кривой пропускания при $\lambda=450$ нм (кривые 2С и 2D).

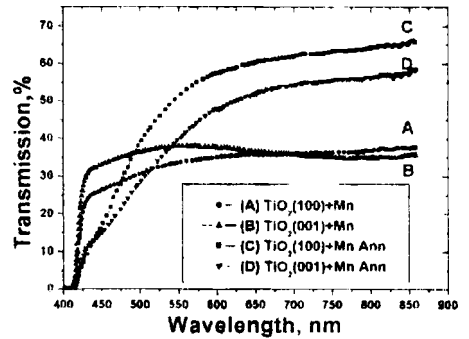


Рис.2. Спектры пропускания (100)- и (001)-пластинок рутила, имплантированных ионами марганца (А и В) и окрашенных в красно-оранжевые тона после отжига при $T_a=950^\circ\text{C}$ в течение 60 мин. (С и D).

Влияние параметров термического отжига на оптические спектры рутилов с примесью железа показано на рисунке 3. В спектрах пропускания светло-зеленых образцов ($T_a=950^\circ\text{C}$, 60 мин.) наблюдается лишь слабое поглощение света в фиолетовом диапазоне длин волн (кривые 3С и 3D). Для желто-оранжевых образцов ($T_a=700^\circ\text{C}$, 15 мин.) характерно значительное снижение коэффициента пропускания, как в фиолетовой, так и в зеленой области (кривые 3Е и 3F). Как и в случае с марганцем, в спектрах пропускания желто-оранжевых железосодержащих пластинок рутила имеются особенности, проявляющиеся в наличии точек перегиба на кривых пропускания при $\lambda=475$ и 525 нм (см. рис. 3). Кроме этого, спектры отражения для этих образцов, регистрируемые с имплантированной или обратной стороны пластины, не совпадают по конфигурации, что свидетельствует об аллохромной (неоднородной по объему) окраске рутила.

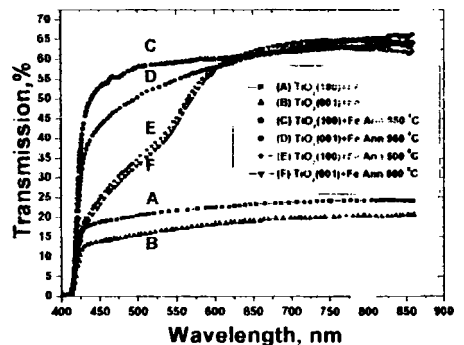


Рис.3. Спектры пропускания (100)- и (001)-пластинок рутила, имплантированных ионами железа (А и В) и окрашенных в зеленые (С и D) или желто-оранжевые (Е и F) тона после термического отжига при $T_a=950^\circ\text{C}$ (60 мин.) или 500°C (15 мин.), соответственно.

Наведенную после высокотемпературного отжига ($T_a=950^\circ\text{C}$) однородную красно-оранжевую или светло-зеленую окраску рутила с примесью

переходных элементов мы связываем с механизмом переноса заряда с лиганда на металл или с металла на металл с изменением их валентности. В матрице рутила (TiO_2) для процессов, связанных с переносом заряда с лиганда (O^{2-}) на металлический ион Co^{2+} (Mn^{3+} , Fe^{3+}) или с переносом электрона с одного металлического иона Co^{2+} (Mn^{3+} , Fe^{3+}) на соседний ион Ti^{3+} , характерными являются полосы поглощения света, лежащие в диапазоне длин волн $\lambda_{\text{abs}} \sim 300\div 500$ нм [2,3]. Действительно, в спектрах пропускания окрашенных рутилов, содержащих в качестве примеси ионы кобальта, марганца или железа (кривые С и D на рис. 1, 2 и 3), наблюдается полосы поглощения света в указанном фиолетово-зеленом диапазоне длин волн. Таким образом, анализ оптических спектров указывает на то, что высокотемпературный отжиг имплантированных рутилов приводит к изоморфному вхождению ионов примеси: Co^{2+} , Mn^{3+} (или Mn^{4+}) и Fe^{3+} в структурные позиции титана в матрице TiO_2 , и, тем самым, вызывает изменение окраски рутила к светло-зеленой или красно-оранжевой тонах. Факт наличия парамагнитных ионов Co^{2+} и Fe^{3+} в окрашенных в результате отжига при $T_a=950^\circ\text{C}$ имплантированных пластинках рутила был подтвержден нами путем ЭПР измерений [4,5].

Появление у железосодержащих кристаллов рутила желто-оранжевой аллохроматической окраски после кратковременного термического отжига при более низких температурах $T_a=500^\circ\text{C}$, по-видимому, связано с процессом окисления внедренной примеси железа и формированием в приповерхностном слое минерала мелкодисперсной фазы гематита (Fe_2O_3), для которого характерными также являются полосы переноса заряда лиганд-металл (кривые 3Е и 3F).

Заключение

Монокристаллические бесцветные пластинки синтетического рутила с различной кристаллографической ориентацией были имплантированы и подвергнуты последующему термическому отжигу с целью изменения их окраски. Установлено, что цвет наведенной (светло-зеленой или оранжево-красной) окраски рутила зависит не только от химического типа имплантата и режимов последующего термического отжига, но и от кристаллографической ориентации пластинок рутила. Анализ оптических спектров пропускания и отражения окрашенных рутилов показывает, что при внедрении примеси кобальта или марганца наведенная однородная окраска обусловлена изоморфным вхождением ионов Co^{2+} или Mn^{3+} в структурную позицию Ti^{4+} в матрице рутила. В случае имплантации примеси железа появление желто-оранжевой окраски у рутила связано с формированием в облученном слое минерала мелкодисперсной фазы гематита (Fe_2O_3).

Работа выполнена при поддержке грантов: "Ведущие научные школы РФ", № НШ 1904.2003.2, РФФИ - № 03-02-96207, а также фонда НИОКР РТ, № 06-6.4-162.

Список литературы

1. Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L. Optical effects of ion implantation. Cambridge: Cambridge University Press, 1994. 280 p.
2. Марфунин А.С. Введение в физику минералов. - М.: Недра, 1974. 324 с.
3. Платонов А.Н., Таран М.Н., Балицкий В.С. Природа окраски самоцветов. М.: Недра, 1984. 197 с.
4. Khaibullin R.I., Tagirov L.R., Rameev B.Z. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. - 2004. - Vol. 16. - L443.
5. Guler S., Bayrakdar H., Rameev B., Khaibullin R.I. et al. // Phys. Stat. Sol. C. - 2005 (in press).

OPTICAL PROPERTIES AND CRYSTAL CHEMISTRY OF RUTILE (TiO_2) IMPLANTED BY COBALT, MAGNESIUM AND IRON IONS.

J.I.Troshina^{1,2}, R.I.Khaibullin², V.V.Bazarov², R.G.Gatiyatov^{1,2},
O.N.Lopatin¹, A.I.Bahtin¹, I.B.Khaibullin²

¹ Kazan Physical-Technical Institute, Sibirsky Trakt 10/7, 420029 Kazan, Russia
phone: +7 (8432) 72-12-41, fax: +7 (8432) 72-50-75, e-mail: rik@kfti.knc.ru

² Kazan State University, Kremlevskaya 18, 420008 Kazan, Russia
e-mail: _Juliana @inbox.ru

Monocrystalline (100)- and (001)- plates of rutile (TiO_2) were implanted by 40 keV Mn⁺, Fe⁺ and Co⁺ ions with the dose of 1.5×10^{17} ion/cm². As-implanted samples show dark grey tone due to radiation damage of rutile structure. Subsequent thermal annealing of irradiated rutile in air results in the color change, to light-green or yellow-orange-red tones, depending on implant and annealing temperature. The nature of rutile coloration was studied by optical spectroscopic methods in visible range of wavelengths. An appearance of optical absorption bands connected with charge-transfers $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Me}^n$ and $\text{Me}^n \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ determine light-green or red-orange color of rutile implanted with transition metal ions and subsequent annealed at high temperature of 950 °C. Here Meⁿ is Mn³⁺, Fe³⁺ or Co²⁺ ions substituted Ti⁴⁺ host ions in TiO_2 matrix by isomorphic way. It is found that the annealing of Fe-implanted rutile plates at low temperature of 500 °C leads to the changes in their color to yellow-orange tones due to formation of ultra fine phase of hematite (Fe_2O_3) in near-surface layer of crystal.

МИКРОТВЕРДОСТЬ СТРУКТУР ПОВЕРХНОСТИ–СТАЛЬ, СФОРМИРОВАННЫХ ИОННО-АССИСТИРОВАННЫМ ОСАЖДЕНИЕМ

В.В.Тулъев¹⁾, И.С.Ташлыков²⁾, П.В.Уляшко¹⁾

¹⁾Белорусский государственный технологический университет
220630 Беларусь, Минск, ул. Свердлова 13а, тел.(017)2271091, факс. (017)2276217, 2261075,
e-mail: physics@bstu.unibel.by

²⁾Белорусский государственный педагогический университет им. М.Танка,
220050, Минск, ул. Советская 18. тел. (017)2264806, факс. (017)2264024.
e-mail: tashl@bspu.unibel.by.

В данной работе исследована микротвердость структур покрытие–сталь Ст3, 45, 40Х, сформированных ионно-ассистированным осаждением тонких пленок на основе Al, Ti, Ti+Si, W. Установлено, что ионно-ассистированное осаждением покрытий на основе Ti, Ti+Si, W приводит к увеличению микротвердости образцов из сталей 45, 40Х в 1.2-2.4 раза. В работе обсуждаются возможные причины, приводящие к изменению микротвердости модифицированных сталей.

Введение

Известно [1-3], что ионно-лучевая обработка может изменять такие механические свойства материалов, как, например, микротвердость, износостойкость поверхности, твердость, коэффициент трения. Одним из важных и удобных с точки зрения практического контроля параметром изменяющихся прочностных свойств модифицированной поверхности изделий является микротвердость. В данной работе изучалась микротвердость структур покрытие–сталь, сформированных ионно-ассистированным осаждением [4].

Методика эксперимента

В качестве подложек были выбраны конструкционные стали марок Ст3, 45 и 40Х, которые нашли широкое применение в машиностроении. Образцы для нанесения покрытий, изготовленные в виде цилиндров диаметром 12 мм и толщиной 2-3 мм, шлифовались на наждачном круге разной зернистости, а затем подвергались полированию с применением окиси хрома и алмазных паст. После полировки образцы отжигались при 900° С в течении 1.5 часов и охлаждались на воздухе. На подготовленные образцы-подложки наносились покрытия на основе Al, Ti, Ti+Si и W, методом ионно-ассистированного осаждения в условиях самооблучения. Энергия ионов, ассистировующих осаждение покрытия на подложку, составляла 15 кэВ. Осаждение покрытий осуществлялось при интегральных потоках ассистировующих ионов $(1-6) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Вакуум в мишенной камере при нанесении покрытий составлял $\sim 10^{-2}$ Па.

Измерение микротвердости образцов, осуществлялось на приборе ПМТ-3. Чтобы исключить влияние масштабного эффекта [2], относительное изменение микротвердости модифицированных образцов $\Delta H/H_{исх}$ определялось для одинаковых глубин проникновения индентора. Нагрузка на индентор менялась в интервале от 0.1 до 1 Н, что соответствовало изменению глубины проникновения индентора от 1.5 ± 0.1 до 5.5 ± 0.3 мкм. Погрешность измерений составляла $\sim 5-8$ %.

Результаты и обсуждение

Из экспериментальных данных, представленных на рис.1 видно, что осаждение покрытий на основе Ti и Ti+Si при $\Phi = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ приводит к упрочнению поверхности стали 40Х. Микротвердость модифицированных образцов стали 40Х увеличилась в 1.5-2.5 раза. Для сталей 45 и Ст3 при

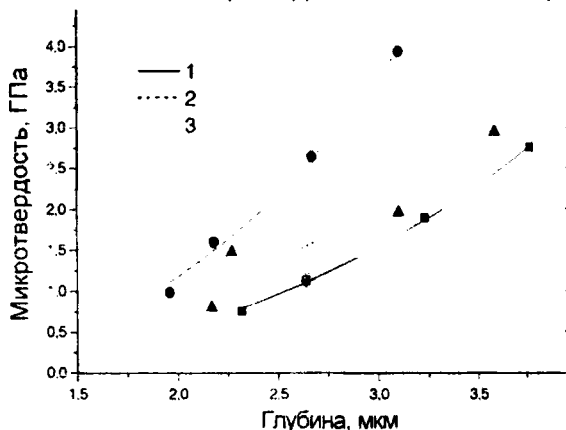


Рис.1. График зависимости микротвердости поверхности исходной (1) и модифицированной ионно-ассистированным осаждением покрытий на основе Ti (2), Ti+Si (3) стали 40Х от глубины проникновения индентора

аналогичном модифицировании микротвердость растет в 1.5-2 раза и ~ 1.5 раза соответственно. Данные об относительном изменении микротвердости сталей Ст3, 45, 40Х после ионно-ассистированного осаждения покрытий на основе Ti+Si в зависимости от интегрального потока ассистировующих ионов представлены на рис.2. Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что, во-первых, ионно-ассистированное осаждение тонких покрытий на стали 45, 40Х приводит к увеличению микротвердости при всех интегральных потоках ассистировующих ионов. Исключение отмечается для стали марки Ст3, когда при $\Phi = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ наблюдается уменьшение микротвердости в 1.4 раза. С увеличением интегрального потока Φ , микротвердость поверхности стали Ст3, как и микротвердость других модифицированных сталей, возрастает.

Изменение микротвердости поверхности стали Ст3, 45, 40X при ионно-ассистированном осаждении покрытий, по нашему мнению, обусловлено конкуренцией двух процессов. С одной стороны, на поверхности сталей формируются слои с повышенными прочностными свойствами, вследствие образования в них оксикаридных фаз [4] и

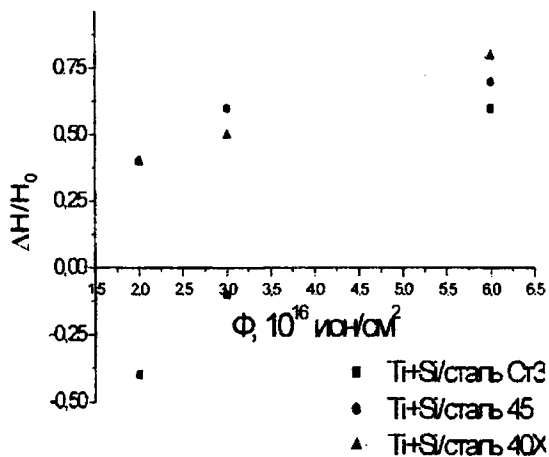


Рис.2. Относительное изменение микротвердости поверхности сталей, модифицированной осаждением Ti+Si при различном интегральном потоке ассистирующих ионов

структурных дефектов [5] при ионно-лучевом воздействии, а также твердорастворного упрочнения, обусловленного присутствием атомов легирующих элементов в железе [3]. С другой стороны, из-за наличия водорода в покрытии возможно, разупрочнения приповерхностных слоев полученных структур. Так известно, что наличие водорода в приповерхностном слое сталей приводит к понижению поверхностной энергии на границе покрытие/подложка, что в свою очередь приводит к уменьшению ее прочности [8]. Авторами [6, 7] отмечается, что при осаждении покрытий в приповерхностных слоях сформированных структур содержится водород. Нами также были проведены исследования методом резонансных ядерных реакций, в которых подтверждено, что в сформированных покрытиях содержится ~ 6-10 ат.% водорода [9]. Очевидно, что в случае модифицирования сталей 45 и 40X при всех использованных интегральных потоках ассистирующих ионов преобладает процесс упрочнения поверхности, а в случае модифицирования стали Ст3 при $\Phi = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^2$ преобладает процесс разупрочнения поверхности.

Отметим, что с увеличением интегрального потока ассистирующих ионов возрастает относительное изменение микротвердости для всех сталей. Данный эффект можно объяснить тем, что с увеличением интегрального потока ассистирующих ионов при неизменной плотности ионного тока увеличивается время осаждения покрытий. То есть растет толщина нанесенного покрытия, следовательно, растет объемная доля упрочняющих фаз [10]. При этом рост толщины покрытия не изменяет концентрацию водорода на границе раздела покрытие/подложка, поэтому эффект разупрочнения, связанный с водородом,

остается практически неизменным при любом увеличении интегрального потока.

Экспериментальные данные о влиянии ионно-ассистированного осаждения титановых покрытий на изменение микротвердости сталей разного состава представлены в табл.1. В случае осаждения покрытий на основе Ti наблюдается качественно подобная картина, как при осаждении покрытий на основе Ti+Si, однако рост микротвердости выше. Мы полагаем, что различие в поведении микротвердости поверхности сталей, модифицированных осаждением тонких пленок, обусловлено различием в фазовом составе приповерхностных слоев сталей, на которые нанесены разные покрытия. Послойный элементный анализ показал, что при совместном осаждении покрытий на основе титана и кремния содержание Si в покрытии в 2 раза больше, чем Ti [11]. Таким образом, в приповерхностных слоях (Ti+Si)/сталь структур содержится меньше титана, чем в Ti/сталь структурах при сравнимых условиях осаждения. Поэтому можно предположить, что одной из причин повышения микротвердости поверхности сталей может быть формирование в покрытии включений карбида титана, упрочняющих поверхность сформированных структур.

Таблица 1
Относительное изменение микротвердости сталей Ст3, 45 и 40X, модифицированных осаждением покрытий на основе Ti, в зависимости от интегрального потока ассистирующих ионов (энергия ионов 15 кэВ)

	Марка стали	Интегральный поток ассистирующих ионов $\Phi, 10^{16} \text{ см}^2$		
		2.0	3.0	6.0
$\Delta H/H_{исх}$	Ст 3	-0.4	-0.1	+0.6
	45	+0.4	+0.6	+0.7
	40X	+0.4	+0.5	+0.8

Осаждение покрытий на основе W при интегральных потоках в интервале (1-6) 10^{16} см^2 , как и в случае, осаждения покрытий на основе Ti или

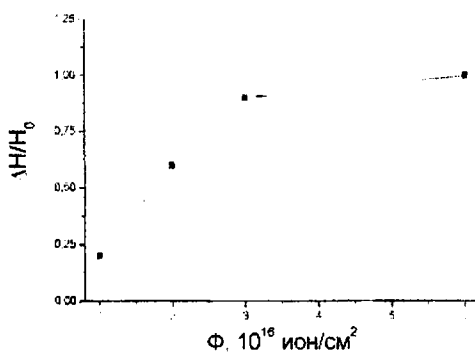


Рис.3. Относительное изменение микротвердости поверхности стали 45, модифицированной осаждением W при различном интегральном потоке ассистирующих ионов

Ti+Si, приводит к увеличению микротвердости поверхности стали на 20-100 %, рис.3. Увеличение микротвердости модифицированной стали 45 с ростом интегрального потока Φ , мы также объясняем увеличением объемной доли упрочняющих фаз в приповерхностном слое образцов.

Сравнительные данные об изменении микротвердости стали 40X, модифицированной ионно-ассистированным осаждением покрытий на основе различных материалов при $\Phi=2 \cdot 10^{16}$ см⁻², представлены в табл. 2. Из данных табл.2 следует, что упрочнение поверхности стали марки 40X происходит при осаждении титана или титана совместно с кремнием. В этом случае преобладает процесс упрочнения, вследствие формирования на поверхности слоев с повышенными прочностными свойствами. При осаждении алюминия наблюдается разупрочнение модифицированной поверхности стали. Уменьшение микротвердости поверхности стали при осаждении покрытий на основе алюминия, можно объяснить тем, что в этом случае преобладает процесс разупрочнения поверхности, обусловленный наличием водорода на границе раздела покрытие/подложка. Как отмечалось выше, присутствие водорода ведет к понижению поверхностной энергии на границе покрытие/подложка, а следовательно к уменьшению прочности поверхности стали. Эффект упрочнения незначителен, так как алюминий не образует упрочняющих карбидных фаз.

Таблица 2

Относительное изменение микротвердости стали 40X, модифицированной осаждением покрытий на основе Al, Ti, Ti+Si, при интегральном потоке $\Phi = 2 \cdot 10^{16}$ см⁻²

Материал основы покрытия	Al	Ti+Si	Ti
$\Delta H/H_{исх}$	-0.28	+0.4	+0.4

Заключение

Изменение микротвердости поверхности сталей, модифицированных ионно-ассистированным осаждением, обусловлено конкуренцией двух процессов: упрочнения за счет образования упрочняющих (оксидных, карбидных) фаз, структурных радиационных дефектов, формирующихся в процессе ионно-ассистированного осаждения, твердорастворное упрочнение, обусловленное присутствием атомов легирующих элементов в железе, и разупрочнения, связанного с наличием водорода в приповерхностных слоях модифицированных образцов. При нанесении покрытий на основе Ti, Ti+Si, W, на стали 40X и 45 доминируют процессы упрочнения. В тоже время нанесение на сталь Ст3 покрытий на основе Ti при интегральном потоке ассистирующих ионов $1 \cdot 10^{15}$ см⁻² и на основе Ti+Si при интегральных потоках $(2-3) \cdot 10^{17}$ см⁻² микротвердость поверхности меньше по сравнению с микротвердостью исходных об-

разцов. В этом случае доминируют процессы разупрочнения поверхности. Нанесение покрытий на основе Al приводит к уменьшению микротвердости поверхности стали 40X, так как при осаждении алюминий не образует упрочняющих карбидных фаз. Осаждение покрытий на основе титана приводит к большему возрастанию микротвердости, чем при осаждении покрытий на основе титана совместно с кремнием. Это связано с тем, что при осаждении покрытий на основе титана с кремнием самого Ti оказывается в покрытии меньше, вследствие чего содержание упрочняющих карбидов титанов в приповерхностных слоях уменьшается. Микротвердость поверхности сталей Ст3, 45, 40X возрастает с увеличением интегрального потока ассистирующих ионов при осаждении покрытий, что обусловлено увеличением толщины нанесенного покрытия, а следовательно возрастанием объемной доли упрочняющих фаз в покрытии. При осаждении покрытий на основе Al, Ti, Ti+Si, W на стали Ст3, 45, 40X увеличение микротвердости модифицированной поверхности превышает погрешность измерений. Это позволяет сделать предположение о возможности использования данных микротвердости для оперативного контроля при ионно-ассистированной модификации поверхности стальных изделий.

Список литературы

1. Гусева М.И., Гордеева Г.М., Мартыненко Ю.В. и др. // ФХОМ. - 1999. - № 2. - С.11.
2. Анищик В.М., Васильева Л.А., Жукова СИ. // ФХОМ. - 1998. - № 1. - С.5.
3. Клименов В.А., Иванов Ю.Ф., Перевалова О.Б. и др. // ФХОМ. - 2001. - № 2. - С.41.
4. Тульев В.В. Ионно-ассистированное осаждение покрытий на Fe, Al и сплавы сталь 45, сталь 40X, АЛ4: Автореф. дис. к.ф.-м.н. - Мн.: БГУ, 2004. - 23 с.
5. Гольцев М.В., Хофман А. // Взаимодействие излучений с твердым телом: Материалы III междунар. науч. конф. - Мн., 1999. - Ч. 2. - С.42.
6. Sahu B.S., Srivastava P., Sehgal H.K. e.a. // Thin Solid Films. 2002. - V. 415, № 1-2. - P.53.
7. Wistron R.E., Brgesen P., Sass S.L. // Acta Metall. Mater. - 1993. - V. 41, № 12. - P.3549.
8. Ростокер У., Мак-Коги Дж., Маркус Г. Хрупкость под действием жидких металлов. - М., 1962. 192 с.
9. Тульев В.В., Ташлыков И.С. // Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах: Труды IV междунар. науч. конф. - Томск, 2004. - С.92.
10. Углов В.В., Черенда Н.Н., Данилюк А.Л., Ходасевич В.В. // ФХОМ. - 2000. - № 2. - С.12.
11. Tashlykov I.S., Bobrovich O.G., Palchekh V.Ch. e.a. // Surf. Coat. Technol. - 1995. - V. 74-75. - P.945.

MICROHARDNESS OF THE STRUCTURE OF COAT-STEEL FORMED BY ION ASSISTED DEPOSITION

V.V.Tuliev¹, I.S.Tashlykov², P.V.Uljashko¹

¹Belorussian State Technological University, 13-a Sverdlova str., 220630 Minsk, Belarus, tel. (017)2271091, fax: (017)2276217, 2261075, e-mail: physics@bstu.unibel.by

²Belorussian State Pedagogical University, 18 Sovetskaya str., 220050 Minsk, Belarus, tel.: (017) 226-48-06, fax: (017)226-40-20, e-mail: tashl@bspu.unibel.by.

Al-, Ti-, Ti+Si- and W-based films were deposited on steel St3, 45, 40Cr using ion assisted deposition technique in conjunction with self irradiation. It is estimated that microhardness steel 45, 40Cr increases 1.2-2.4 times when Ti-, Ti+Si- and W-based ion assisted deposition on steel. Possible reasons of change in microhardness of modified specimen were discussed.

ОПТИЧЕСКИЕ И ПАРАМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ВОДОРОДОМ АЛМАЗОВ

Р.А.Хмельницкий, А.В.Хомич¹⁾, Н.М.Лапчук²⁾, Н.А.Поклонский²⁾, В.А.Дравин, М.Самбуу²⁾
Физический Институт им. П. Н. Лебедева РАН, Ленинский проспект 53, Москва, 117924,
Россия, roma@mail1.lebedev.ru

¹⁾ Институт радиотехники и электроники РАН, пл. Введенского 1, Фрязино, 141190, Россия,
perov@ms.ire.rssi.ru

²⁾ Белорусский государственный университет, 220050 г. Минск, пр. Ф. Скорины 4,
тел. 2095110, poklonski@bsu.by

Методами оптической спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса исследованы структурные трансформации, происходящие в пластинах из природных алмазов, в результате их имплантации ионами водорода с энергиями от 65 до 350 кэВ и последующего изохронного отжига от 200 до 1650 °С. В спектрах оптического поглощения выделены полосы поглощения на 380 и 530 нм, обусловленные комплексами изотопов водорода и собственных дефектов кристаллической решетки алмаза. Установлено, что не более 35 % от всего количества имплантированного водорода участвует в формировании CН_x связей, тогда как остальной водород находится в имплантированных алмазах в ИК-неактивном состоянии. В спектрах ЭПР впервые наблюдалось явление суперпарамагнетизма, не связанное с наличием в алмазе атомов переходных металлов.

Введение

Легирование алмаза водородом считается основным путем в получении алмаза n -типа проводимости [1, 2]. Однако до сих пор ни один из известных в настоящее время оптических центров не может быть однозначно связан с водородом или его комплексами, тогда как для примесного азота в алмазе только в оптических спектрах идентифицировано более 20 различных типов дефектов [3]. Интерес к процессам, происходящим при ионной имплантации водорода и дейтерия в алмаз, вызван не только тем, что при имплантации легких ионов можно получить глубоко лежащие графитизированные слои, но и потому, что имплантация изотопов водорода дает результаты [4], заметно отличающиеся как от предсказаний теории, так и от того, что следовало ожидать из экстраполяции результатов по имплантации в алмаз более тяжелых ионов.

Эксперимент

Использовались полированные пластины природных алмазов, вырезанные в плоскостях (100) и (110) и имеющие различный исходный примесный состав. В образцы проведено 18 циклов имплантации протонов с флюенсами и энергиями (от 65 до 350 кэВ) изменяющимися от цикла к циклу таким образом, чтобы на глубинах от 0,3 до 1,8 мкм концентрация имплантированного водорода составляла $1,6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (+10 %), т. е. немного менее 1 ат % углерода. После имплантации образцы последовательно отжигались в вакууме в графитовой печи при температурах от 200 до 1650 °С (в течение 60 минут при фиксированной температуре). На всех стадиях отжига образцы исследовались методом оптического поглощения в диапазонах 0,22–0,87 и 2,5–50 мкм на спектрофотометрах "Specord M400" и "Specord M80" (Carl Zeiss, Jena). Спектры ЭПР образцов регистрировались при комнатной температуре спектрометром "RadioPAN SE/X-2543" с резонатором H_{102} (частота 9,315 ГГц) при частоте модуляции 100 кГц поляризирующего магнитного поля. Измерения индукции поляризирующего магнитного поля проводились ЯМР-магнитометром, частоты в

СВЧ-резонаторе — частотомером. Для контроля добротности резонатора, настройки фазы модуляции магнитного поля и калибровки H_{11} -компоненты СВЧ-излучения использовался кристалл рубина ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$), размещенный на стенке резонатора. Исследуемые пластины алмаза помещались в центр H_{102} -резонатора.

Оптические спектры

Отжиг имплантированных алмазов приводит к уменьшению поглощения, наведенного собственными дефектами [5]. Так, в спектрах образцов, отожженных при 800–1500 °С, выделяются [6] две полосы поглощения с максимумами вблизи 380 и 530 нм (рис. 1), интенсивность которых уменьшалась по мере повышения температуры отжига (рис. 2).

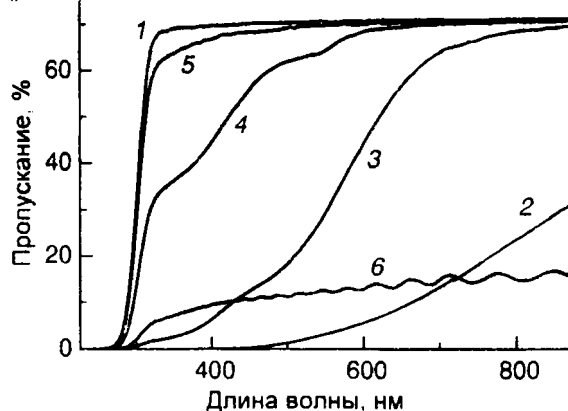


Рис. 1. Спектры пропускания образца DR 148 (алмаз типа Ib), имплантированного протонами с энергиями от 65 до 350 кэВ с суммарным флюенсом $2,45 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$: 1 — исходный алмаз; 2 — после имплантации; 3, 4, 5 и 6 — после отжига в вакууме при температурах $T_a = 800, 1200, 1450$ и 1550 °С.

Аналогичные полосы поглощения (но, естественно, менее интенсивные) были обнаружены нами также в спектрах алмазов, имплантированных водородом и дейтерием. Однако в спектрах алмазов, имплантированных гелием и углеродом и отожженных в вакууме, они не наблюдаются. Величина и характер изменения обеих полос в

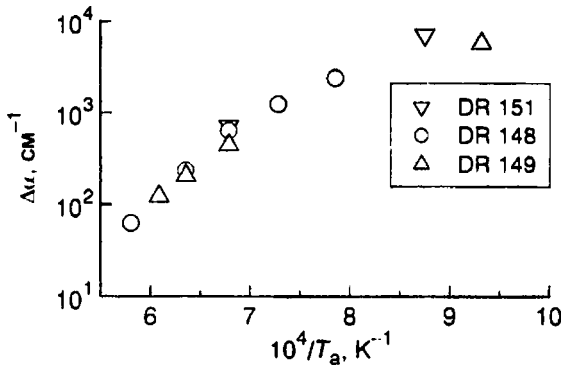


Рис. 2. Влияние температуры вакуумного отжига T_a на величину наведенного в алмазе ионной имплантацией протонов коэффициента поглощения $\Delta\alpha$ на длине волны 530 нм (энергия активации отжига — 95 кДж/моль).

результате отжига практически не зависели от концентрации и типа азотных дефектов в исходном алмазе. Это позволяет утверждать, что наблюдающиеся полосы обусловлены комплексами изотопов водорода и собственных дефектов в алмазной решетке.

В инфракрасных спектрах после отжигов при 800–1200 °С были зарегистрированы две полосы с полушириной от 10 до 20 см^{-1} и максимумами на 3065 и 3130 см^{-1} , соответственно, что по частотному диапазону соответствует валентным колебаниям $\text{sp}^2\text{-CH}_x$ связей. Расчет по интегральным интенсивностям данных ИК полос показал, что только от 25 до 35 % от всего количества имплантированного водорода участвует в формировании CH_x связей, тогда как остальной водород находится в образцах в ИК-неактивном состоянии. Отжиг при более высоких температурах приводил к уменьшению интенсивности этих ИК полос. На амплитуду ИК полосы с максимумом на 3107 см^{-1} и полушириной около 5 см^{-1} , обусловленную валентными колебаниями водород-азотных комплексов в алмазе, имплантация водорода и последующие отжиги не повлияли.

Спектры ЭПР

В имплантированном алмазе регистрируется (рис. 3) симметричная линия ЭПР ($g = 2,0027$, ширина $\Delta B = 0,54$ мТл). Как после имплантации, так и после отжига при 250 °С впервые наблюдалась отчетливая анизотропия интенсивности сигнала ЭПР (см. рис. 4). (Интенсивность сигнала I равна произведению амплитуды сигнала на

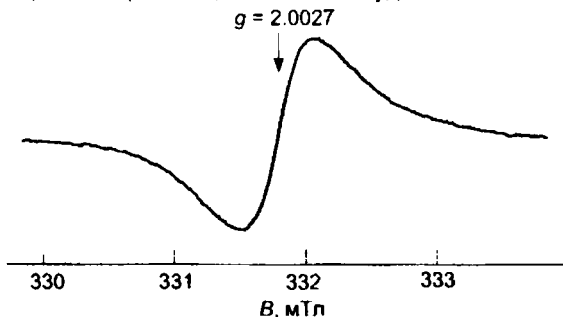


Рис. 3. Спектр ЭПР алмаза (образец DR148), имплантированного протонами с энергиями от 350 до 65 кэВ и суммарным флюенсом $2,45 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (плоскость образца перпендикулярна индукции B магнитного поля).

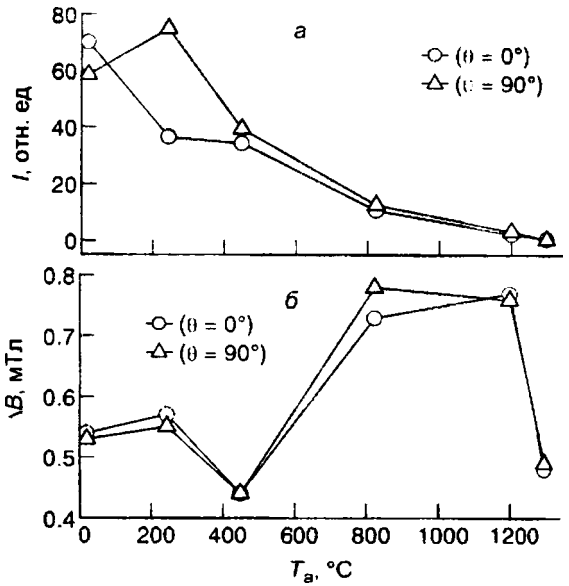


Рис. 4. Зависимость интенсивности (а) и ширины линии ЭПР (б) имплантированного протонами алмаза (образец DR148) от температуры отжига (углы $\theta = 0^\circ$ и $\theta = 90^\circ$ соответствуют положению образца в резонаторе, когда его плоскость перпендикулярна и параллельна индукции поляризующего магнитного поля В).

квадрат его ширины.) Этот сигнал, обусловлен оборванными химическими связями между атомами углерода [7, 8]. Измерения проводились в скользящем (магнитная индукция B параллельна плоскости образца, $\theta = 0^\circ$) и в проникающем поляризуемом магнитном поле ($\theta = 90^\circ$). Отжиг имплантированного алмаза при температуре 400 °С приводит к уменьшению концентрации междоузельных атомов углерода, а также к уменьшению анизотропии, интенсивности и ширины линии ЭПР (см. рис. 4).

В спектрах ЭПР после отжига при 1200 °С впервые наблюдалось явление суперпарамагнетизма (рис. 5), не связанное с наличием в алмазе переходных металлов (например, Fe, Co, Ni).

В качестве рабочей гипотезы для объяснения природы этого явления рассматривается обменное взаимодействие между близко расположенными парамагнитными центрами в алмазах. (Па-

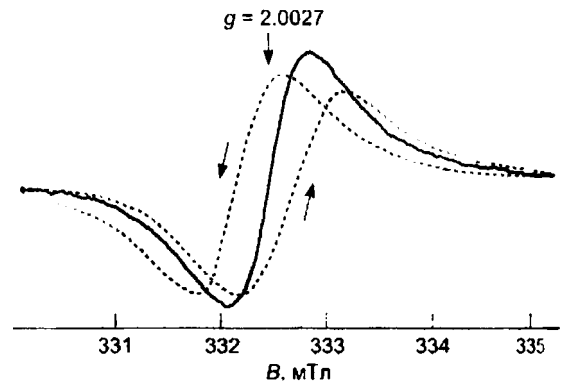


Рис. 5. Спектр ЭПР имплантированного протонами алмаза и отожженного при $T_a = 1200^\circ\text{C}$ (стрелками указано сканирование при увеличении и при уменьшении магнитной индукции B со скоростью 10 мТл/мин). Сплошная линия — стандартная регистрация спектра — 1 мТл/мин при комнатной температуре.

нее магнитный гистерезис регистрировался только в синтетических алмазах с вкраплениями металлов-катализаторов [9].)

Островковая графитизация

Для алмазов, имплантированных из $0,1 \text{ мм}$ и водорода, характерно явление островков графитизации [10]. Вместо образования сплошных

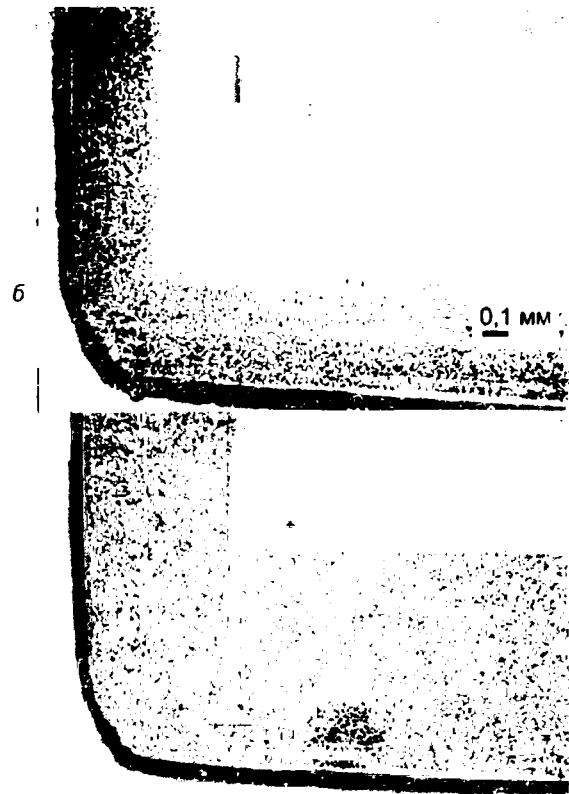


Рис. 6. Микрофотографии части образца, вырезанного в плоскости (100) и имплантированного протонами на глубину $0,3\text{--}1,8 \text{ мкм}$, после отжига в течение 60 мин: а — при $1520 \text{ }^\circ\text{C}$, б — при $1540 \text{ }^\circ\text{C}$. Островковая графитизация (темные области размером $\sim 30 \text{ мкм}$) начинается с края образца, где концентрация V_1 -дефектов ниже, и с увеличением температуры отжига движется от периферии к центру образца.

графитизированных слоев, как это происходит в отожженных алмазах, имплантированных другими ионами с дозами выше критической, при умеренных дозах имплантации ионов водорода на глубине нахождения имплантата формируются графитизированные островки, причем их размеры зависят от флюенса протонов.

На специально подобранном образце (рис. 6) с радиальным распределением V_1 -дефектов (V_1 -дефект представляет собой азотные сегрегации в плоскостях (111) решетки алмаза) обнаружено, что в областях с концентрацией V_1 -дефектов $2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ температура, при которой происходит островковая графитизация на 50 градусов выше (1550 вместо $1500 \text{ }^\circ\text{C}$), чем в беспримесных алмазах типа IIa. В областях алмаза с концентрацией V_1 -дефектов $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ температура начала островковой графитизации повышается до $1575\text{--}1590 \text{ }^\circ\text{C}$.

Работа выполнена при поддержке грантами 03-03-32396 и 04-02-17060 РФФИ и гранта Ф05-281 БРФФИ.

Список литературы

1. Goss J.P., Jones R., Heggie M.I., Ewels C.P., Briddon P.R., Öberg S. // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 65. – P.115207.
2. Teukam Z., Chevallier J., Saguy C., Kalish R., Bailtaud D., Barbe M., Jomard F., Tromson-Carli A., Cytermann C., Butler J.E., Bernard M., Baron C., Deneuille A. // Nature Materials. – 2003. – V. 2. – P.482.
3. Zaitsev A. // In Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films / M.A. Prelas, G. Popovici, L.K. Bigelow (eds). – New York: Marcel Dekker, 1997. – P.247.
4. Gippius A.A., Khmelniisky R.A., Dravin V.A., Khomich A.V. // Physica B. – 2002. – V. 308-310. – P.573.
5. Prins J.F., Dery T.E. // Nucl. Instr. and Meth. Res. B. – 2000. – V. 166-167. – P.364.
6. Gippius A.A., Khmelniisky R.A., Dravin V.A., Khomich A.V. // Diamond Relat. Mater. – 2003. – V. 12. – P.538.
7. Isoja J., Kanda H., Sakaguchi I., Morita Y., Ohshima T. // Radiat. Phys. Chem. – 1997. – V. 50. – P.321.
8. Lai P.F., Prawer S., Noble C. // Diamond Relat. Mater. – 2002. – P.1391.
9. Поклонский Н.А., Лапчук Т.М., Коробко А.О. // Актуальные проблемы физики твердого тела (ФТТ-2003): Тез. докл. – Мн.: Изд. центр БГУ, 2003. – С.244.
10. Khomich A.V., Khmelniisky R.A., Kononenko V.V., Zavedeev E.V., Pimenov S.M., Ralchenko V.G., Konov V.I. // Vacuum. – 2005. – V. 78. – P.577.

OPTICAL AND PARAMAGNETIC PROPERTIES OF DIAMONDS IMPLANTED WITH HYDROGEN

R.A.Khmelniisky, A.V.Khomich¹), N.M.Lapchuk²), N.A.Poklonski²), V.A.Dravin, M.Sambu²)

P. N. Lebedev Physical Institute, Leninsky av. 53, Moscow, 117924, Russia, roma@mail1.lebedev.ru

¹Institute of Radioengineering and Electronics, Fryazino, sq. Vvedenskogo 1, Russia, perov@ms.ire.rssi.ru

²Belarusian State University, F. Skorina av. 4. Minsk. 220050 Republic of Belarus

Phone: 209-51-10. E-mail: poklonski@bsu.by

Diamond samples were bombarded by hydrogen ions with energy from 65 to 350 keV and annealed in vacuum in a graphite wall furnace from 200 to $1650 \text{ }^\circ\text{C}$. The structural transformations in H^+ -implanted diamonds were studied by optical spectroscopy and electron paramagnetic resonance. The absorption bands with maximums at 380 and 530 nm were assigned to the defect-hydrogen complexes and intrinsic defects of diamond crystalline lattice. It was shown that no more than one third of implanted hydrogen forms IR-active CH_x bonds in diamonds. A superparamagnetism phenomenon was observed in ESR spectra, which is not connected to the presence in the diamond the atoms of transition metals.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ АЛМАЗА С ЛАЗЕРНЫМ АССИСТИРОВАНИЕМ

А.А.Хмыль¹⁾, С.В.Шалупаев²⁾, Е.Б. Шершнев²⁾, А.Е.Шершнев²⁾

¹⁾ Учреждение образования Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники 220027 г. Минск ул. П. Бровки 6 +375-017-231-81-14 alesvsh@gw.bsuir.unibel.by

²⁾ Учреждение образования Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины 224019, г. Гомель ул. Советская 104 +375-232-57-65-57 shalupaev@gsu.unibel.by

Алмазные и алмазоподобные материалы по совокупности своих физико-химических параметров являются наилучшими материалами оптического и электронного приборостроения. Они обладают высокой теплопроводностью (в 5 раз выше меди) и могут использоваться в качестве теплоотводов, основы газовых сенсоров, датчиков ультрафиолетового излучения и т.п. Создание технологии бесконтактной обработки сверхтвердых материалов является актуальной задачей. Известно, что анизотропия механических свойств алмаза существенно ограничивает возможности механической обработки. В тепловом отношении алмаз изотропен, что обуславливает несомненное преимущество применения лазерного излучения в качестве технологического инструмента. Однако использование лазерного излучения приводит к неизбежной графитизации поверхностного слоя алмаза при обработке в атмосфере кислорода. Установлено, что применение термохимической обработки с лазерным ассистированием позволяет осуществлять формообразование поверхности механической обработки, минуя стадию графитизации поверхностного слоя. В данной работе рассмотрена возможность локальной термохимической обработки алмаза с лазерным ассистированием. Разработан макет установки и экспериментально подтверждена возможность получения термохимической реакции в локальном объеме СТМ.

Введение

Алмазные и алмазоподобные материалы по совокупности своих физико-химических параметров являются одними из лучших материалов оптического и электронного приборостроения. Они обладают высокой теплопроводностью (в 5 раз выше меди) и могут использоваться в качестве теплоотводов, основы газовых сенсоров, датчиков ультрафиолетового излучения и т.п.

Для Республики Беларусь, имеющей собственные мощности по производству СТМ «Алмазот» и обработке природных алмазов и синтетических алмазоподобных СТМ, а также значительный научный потенциал, целесообразно разрабатывать и использовать собственные технологии обработки СТМ. Новые передовые технологии по обработке СТМ, обеспечивающие сокращение отходов дорогостоящих материалов и повышающие качество конечных изделий особенно важны для производства импортозамещающей и экспортноориентированной продукции.

Особенности кристаллической структуры определяют у алмаза "мягкие" и "твердые" направления обработки [1-2]. Механическое распиливание алмаза практически возможно лишь в двух направлениях, которые соответствуют расположению углеродных атомов в плоскостях куба и ромбододекаэдра. Кроме того, известно, что на механическую обработку кристаллов затрачивается адекватное съему количество материала СТМ в инструменте. Поэтому создание технологии бесконтактной обработки СТМ является актуальной задачей. Такую технологию в настоящее время можно реализовать двумя способами: обработкой лазером и термохимическим методом обработки алмаза.

В тепловом отношении алмаз изотропен, что обуславливает несомненное преимущество применения лазерного излучения в качестве технологического инструмента. Однако использование лазерного излучения приводит к неизбежной графитизации поверхностного слоя алмаза при обработке в атмосфере кислорода. Установлено, что применение термохимической обработки с лазер-

ным ассистированием позволяет осуществлять формообразование поверхности алмаза, минуя стадию графитизации поверхностного слоя. В данной работе рассмотрена возможность локальной термохимической обработки алмаза с лазерным ассистированием.

Традиционно, термохимический способ обработки алмаза протекает при повышенных температурах, лежащих в диапазоне 900-1000 °С [3]. Основной механизм термохимической обработки алмаза включает в себя каталитическое взаимодействие атомов кристаллической решетки с водородом или смесями водорода с водяным паром и углекислым газом. Осуществляется способ посредством прямого контакта алмаза с металлом способным растворять в себе углерод. Обычно это переходные металлы VIII группы периодической системы элементов, выполняющие функцию металл катализатора [4-6]. Данную систему помещают в среду водорода и нагревают до температуры 1000°С. При этом происходит растворение алмаза и насыщение металла атомами углерода за счет диффузионных процессов. Водородная среда удаляет растворившийся в металле углерод с образованием газообразных продуктов реакции, при этом обеспечивается непрерывность процесса.

Математическое моделирование процесса локального термохимического травления с лазерным ассистированием

В процессе работы было выполнено математическое моделирование воздействия непрерывного лазерного излучения сквозь алмаз на молибденовое покрытие с целью изучения возможности локализации процесса термохимической обработки сверхтвердых материалов. Моделировалось тепловое воздействие непрерывного лазерного излучения с длиной волны $\lambda=1,06$ мкм, которое фокусировалось через полубесконечное пространство на границу раздела алмаз-молибден с плотностью мощности $q=4 \cdot 10^8$ Вт/м². Диаметр пучка составлял $d=2 \cdot 10^{-4}$ м. Время воз-

действия лазерного излучения на границу раздела алмаз-молибден составляло 0,4с, что соответствует скорости относительного перемещения лазерного пучка и образца $V=30$ мм/мин. Численные расчеты проводились методом конечных элементов.

Распределение температурных полей в зоне воздействия пучка показано на рис. 1. В силу симметрии теплового поля на рисунке показана половина сечения образца. Область температуры (900-1000°C) при которой активно протекает термохимическая реакция локальна и диаметр зоны высоких температур составляет 16 мкм. Далее наблюдается резкое снижение температуры до 600°C. Следует отметить большую критичность возможности создания локальной зоны термохимической реакции к таким параметрам как мощность лазерного излучения и скорость относительного перемещения пучка и образца.

Распределение температуры по глубине образца показано на рисунке 2. Из графика следует что область температур оптимальных для прохождения термохимической реакции в алмазе больше, чем в молибдене.

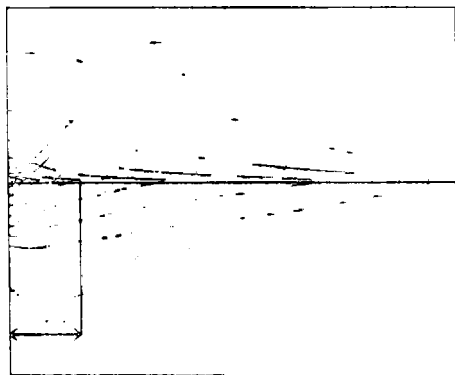


Рис. 1 Распределение температурных полей по объему образца (A=1000°C, B=938°C, C=890°C, D=800°C, E=710°C, F=680°C, G=640°C, H=600°C; 1-алмаз, 2-молибден)

Это объясняется более высокой теплопроводностью алмаза. Из рис. 2 видно, что толщина зоны активного протекания термохимических процессов в образце составляет $3 \cdot 10^{-5}$ м. При этом толщина зоны эффективного воздействия на алмаз составляет $2 \cdot 10^{-5}$ м. Это подтверждает предположение о возможности реализации термохимической обработки алмаза с лазерным ассистированием в локальном объеме материала.

Экспериментальные результаты

Разработанный способ термохимической обработки с лазерным ассистированием позволяет осуществлять управляемую локальную обработку алмаза с целью заданного формообразования его поверхности и позволяет исключить объемный нагрев СТМ.

Для моделирования процесса обработки в экспериментальных исследованиях использовался материал СТМ «Алмазот», представляющий

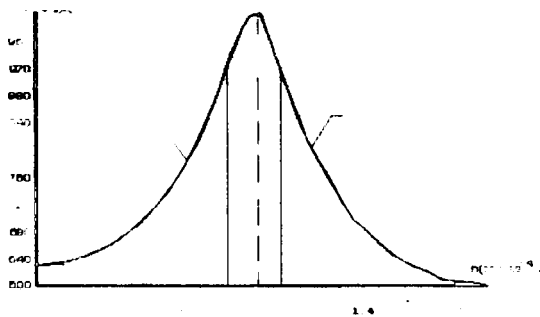
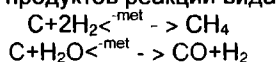


Рис. 2 Распределения температур по глубине образца

собой искусственный аналог алмаза. Макет установки показан на рисунке 3.

Лазерный пучок 6 отражается от поворотного зеркала 5 и фокусируется сферической линзой 7 на границе раздела алмазот-молибден сквозь алмазную пластину 4. Образец алмазота с нанесенным покрытием из молибдена 3 помещен в кювету с дистиллированной водой 2. Вода и СТМ «Алмазот» прозрачны для лазерного излучения с длиной волны 1,06 мкм, поэтому тепловая энергия выделяется за счет поглощения излучения в молибденовом покрытии. В эксперименте дистиллированная вода использовалась для охлаждения молибденового покрытия и обеспечения непрерывного протекания термохимической реакции. В зоне нагрева происходит выделением газообразных продуктов реакции вида



Образец может перемещаться по осям ОХ и ОУ при помощи координатной системы перемещения 1.

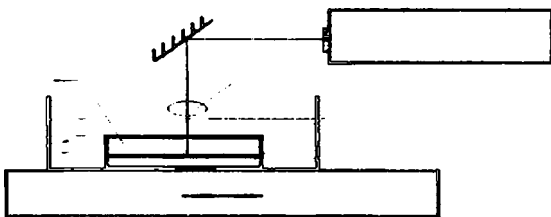


Рис. 3 Схема установки для термохимической обработки сверхтвердых материалов (1- система перемещения 2- дистиллированная вода, 3- молибденовое покрытие, 4- алмазная пластина, 5- поворотное зеркало, 6- непрерывный лазер 7- фокусирующая система)

В эксперименте исследовалась зависимость обработки алмаза от скорости перемещения образца. Рассматривались скорости 10, 30, 40, 60, мм/мин. Результат показан в таблице.

Установлено что травление при малых скоростях отсутствует вследствие теплового разрушения молибденового покрытия. При скорости 30 мм/мин наблюдается отчетливый след травления. Увеличение скорости перемещения приводит к уменьшению следа травления, до его полного

отсутствия при скоростях перемещения выше 60 мм/мин.

Таблица

Сводные данные по термохимической обработке с лазерным ассистированием СТМ «Алмазот»

Скорость мм/мин	Покрытие	След травления
10	Разрушилось	нет
30	Сохранилось	Отчетливый след травления
40	Сохранилось	Менее отчетливый след травления
60	Сохранилось	нет

Заключение

1. Разработан новый способ управляемого формообразования поверхности алмаза и алмазоподобных СТМ заключающийся в термохимической обработке с лазерным ассистированием.

2. Данный способ позволяет исключить ряд недостатков традиционной термохимической обработки, а именно: наличие атмосферы водорода,

что требует повышенных мер безопасности, и объемного нагрева кристалла, исключающего риск его разрушения.

3. Теоретически и экспериментально подтверждено что в локальном объеме протекают термохимические реакции исключающие графитизацию поверхностных слоев в алмазе и кристаллических алмазоподобных СТМ.

Список литературы

1. Федосеев Д.В., Новиков Н.В., Вишневский А.С., Теремецкая И.Г. Алмазы. Киев, 1981.
2. Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Ключев Ю.А. и др. // Природные и синтетические алмазы. М., 1986.
3. Olander D.R., Balooch M. Platinum-catalyzed gasification of graphite by hydrogen. Catalysis. - 1979. -V.60. - P.41.
4. Figueiredo J.L., Triiwn D.L. Gasification of carbon deposits on nickel catalysts //J. Catalysis. - 1975. - V.40. - P.154.
5. Nishiyama Y., Tamai Y. Deposition of carbon and its hydrogenation catalyzed by nickel //Carbon. - 1976. -V. 14. - P.13.
6. Григорьев А.П., Лифшиц С. У., Шаммаев П.П. Механизм гидрирования углерода в присутствии никеля, железа и платины //Кинетика и катализ.- 1977. - Т. 18, № 4. - С.948.

RESEARCH OF LOCAL THERMOCHEMICAL PROCESSING OF DIAMOND WITH LASER ASSISTANTS

A.Khmul¹⁾, S.Shalupaev²⁾, E.Shershnev²⁾, A.Shershnev²⁾

¹⁾Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Belarus, Minsk P. Brovki 6, 220027

+375-017-231-81-14 alesvsh@agw.bsuir.unibel.by

²⁾Gomel State University, Gomel, Belarus, Sovetskaya 104, 246019

+375-232-57-65-57 shalupaev@gsu.unibel.by

The diamond and the diamond-like materials for their physical and chemical parameters are the best materials for optical and electronic instrument making. They are characterized by a high heat conductivity (5 times more than the copper) and can be used as heat sinks, the basis for gas sensor controls, etc. The creation of a technology of contactless processing of superfirm materials is an actual problem. It is known, that the anisotropy of the mechanical parameters of the diamond considerably cuts down the possibilities of its mechanical processing. What concerns the heat treatment the diamond is isotropic. This fact conditions the use of the laser as a technological instrument. However the utilization of the laser in the atmosphere causes an inevitable graphitizing of the top layer of diamonds. To overcome this problem it is offered to combine the laser and the thermochemical processing of diamonds.

In this article the possibility of the local thermochemical processing of diamonds with laser assistance is analyzed. The model of the installation is created and the possibility of the realization of a thermochemical reaction in a local volume of superfirm materials is experimentally confirmed.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МНОГОФАЗНЫХ СИСТЕМ С БОМБАРДИРУЮЩИМИ ИОНАМИ В ИСКРОВЫХ РАЗРЯДАХ

В.П.Бевз¹⁾, Д.С.Герцрикен¹⁾, Г.В.Луценко²⁾, В.Ф.Мазанко¹⁾, Д.В.Миронов³⁾

¹⁾Институт металлофизики им.Г.В.Курдюмова НАН Украины, (01680, Киев, бул. Вернадского, № 36, (044)4440531, Украина, izotop@imp.kiev.ua, bob@t.kiev.ua);

²⁾Черкасский национальный университет им. Б. Хмельницкого, (18017, Черкассы, бул. Шевченко, №81, Украина, (047)2471220, LucenkoGr@cdu.edu.ua, g_v_l@ukr.net)

³⁾Самарская государственная сельскохозяйственная академия (446409, п. Усть-Кинельский Самарской обл., ул. Учебная, № 2, Россия miron@ssu.samara.ru.

Методами, основанными на применении радиоактивных изотопов, микродюриметрического, рентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализа, Оже- и Мессбауэровской спектроскопии изучались подвижность и перераспределение легирующих атомов, фазовый состав механические и коррозионные свойства многофазных приповерхностных слоев титана и нержавеющей стали после обработки искровыми разрядами. На примере пары титан-никель установлено повышение износостойкости покрытия и его адгезии к основному металлу, для стали – показана перспективность электроискрового легирования и легирования в сочетании с импульсными механическими воздействиями для повышения коррозионной стойкости в агрессивных средах.

Введение

В настоящее время метод электроискрового легирования (ЭИЛ) успешно используется для создания защитных и износостойких покрытий [1]. Для получения на поверхности металлических материалов многофазных диффузионных слоев с заданными структурой и составом необходимо изучение взаимодействия основного металла и покрытия с бомбардирующими ионами.

Основная часть

Получение износостойких покрытий

Исследования проводили на титане с покрытием из пересыщенного твердого раствора фосфора в никеле при бомбардировке ионами металлов и легких элементов и стали X18H10T, на поверхности которой создавали покрытия из смеси металла и фазы внедрения – бориды, карбида, нитрида. Обработку осуществляли на установке ЭФИ-54А, позволяющей изменять энергию разряда (0,9 - 6,4 Дж) и длительность импульса (50 - 200 мкс) [1]. Кроме того, в ряде случаев на процесс легирования накладывали постоянное магнитное поле [2].

Распределение атомов в покрытии и основном металле изучали с помощью радиоактивных изотопов, микротвердость измеряли по стандартной микродюриметрической методике, фазовый состав определяли методами Оже и Мессбауэровской спектроскопии, рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализов.

Рассмотрим особенности образования износостойких покрытий на титане. Оказалось, что микронапряжения, возникающие в пересыщенном твердом растворе фосфора в никеле, настолько велики, что все рентгеновские рефлексы сливаются в одну чрезвычайно уширенную линию. Однако после часового отжига или действия искровых разрядов форма дифракционных максимумов изменяется, и на рентгенограммах появляются линии твердого раствора фосфора в никеле и фосфида никеля (рис. 1). Изменение длительности обработки или энергии разряда изменяет глубины проникновения бомбардирующих ионов и атомов покрытия соотношение фаз в покрытии и

диффузионной зоне, гомогенность твердого раствора и фаз внедрения.

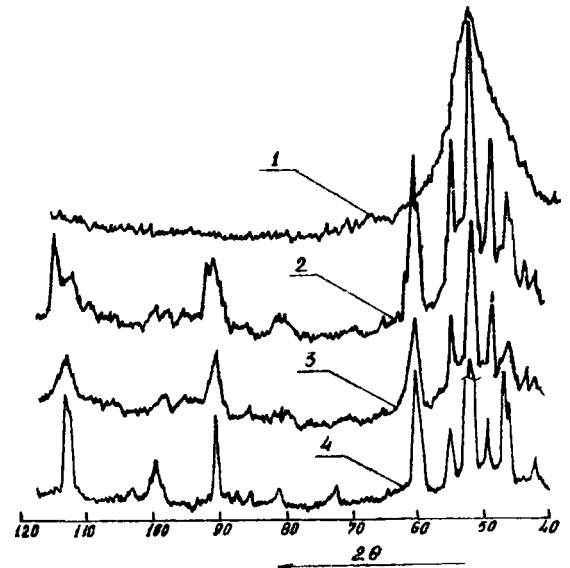


Рис. 1. Проникновение хрома в титан с никель-фосфорным покрытием (1) в процессе ЭИЛ с энергией разряда 0,9 Дж (2), 3,1 Дж (3), 0,9 Дж и $H=80$ кА/м (4).

Анализ концентрационных профилей показывает, что они описываются экспоненциальной зависимостью от глубины и состоят из твердых растворов проникающих элементов в титане переменной концентрации и фаз внедрения. При легировании никелем вследствие взаимной диффузии никеля и титана в прилегающих к покрытию слоях образца происходит их взаимное растворение, и линии, соответствующие титану, исчезают, так как в более глубокие слои титана (~30 мкм от поверхности) рентгеновское излучение не проникает. Что же касается упорочнейшей фазы фосфида никеля, наблюдается частичный распад Ni_3P и связывание фосфора в твердый раствор с никелем, поступающим в покрытие при ЭИЛ. Поэтому на рентгенограммах присутствуют только линии твердого раствора в K_α и K_β - излучении. В то же время при введении атомов хрома в зону взаимодействия остается некоторое

количество соединения Ni_3P . Об этом свидетельствует соотношение интенсивностей линии (200) в K_α и K_β - излучении, превышающее 1:13, как это следует в отсутствие наложения другой фазы. По-видимому, хром частично растворяется в твердом растворе никеля с фосфором, а некоторое его количество проникает в соединение Ni_3P , растворяясь в нем или вытесняя из него атомы никеля с образованием соединения Cr_3P , обладающее той же симметрией и незначительно отличающееся параметром кристаллической решетки от фосфида никеля. Отметим, что при проведении процесса ЭИЛ на воздухе в покрытии появляются незначительные количества карбидов, нитридов, карбонитридов. При легировании неметаллами остается упрочняющая фаза и появляются карбиды и нитриды. Из анализа рентгенограмм, полученных при легировании углеродом образцов с никелевым покрытием, следует, что увеличение энергии импульса так же, как и для металлов, приводит к возрастанию гомогенности твердого раствора внедрения, причем еще в большей степени. При одновременном насыщении поверхности титана и никель-фосфорного покрытия хромом и углеродом, никелем и азотом возникает сложный фазовый состав (рис. 2).

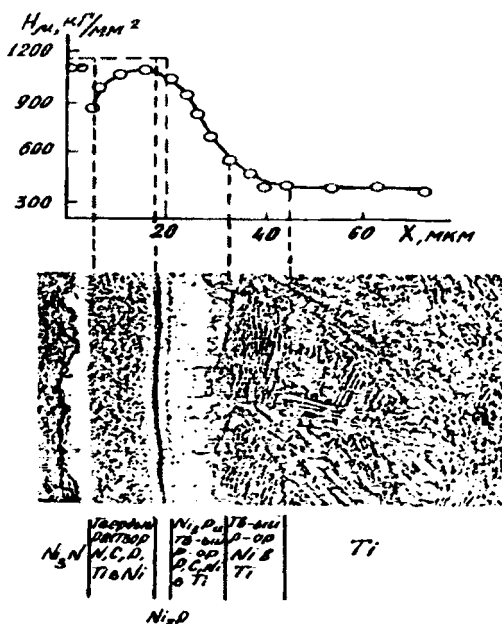


Рис. 2. Изменение механических свойств и фазового состава по глубине под действием искровых разрядов.

Трибологические испытания показали, в тонком приповерхностном обезуглероженном или обедненном фосфором и азотом слое (до $X \approx 5 - 7$ мкм) стойкость к истиранию незначительна. Затем на протяжении 10 - 25 мкм износостойкость практически не изменяется и является максимальной для каждого режима ЭИЛ. На больших глубинах износостойкость резко падает.

Следует отметить также, что помимо увеличения износостойкости титана после ЭИЛ, существенно увеличивается адгезия покрытия к основному материалу, так как само по себе химически осажденное покрытие Ni_3P слабо связано с тита-

новой подложкой (отслаивание Ni_3P происходит при усилении ~ 3 кгс/мм²). После обработки в искровом разряде величина усилия возросла и для образца, легированного никелем, составила более 5 кгс/мм². Это значение несколько занижено, поскольку при этих усилиях наблюдается растрескивание покрытия, так как методика измерения адгезии разработана для пленок большей толщины.

Следует отметить, что при одновременном нанесении на титан с двухфазным покрытием (твердый раствор P в Ni и Ni_3P) металлов и легких элементов при жестких режимах обработки, обеспечивающих достаточные толщины покрытия и переходного слоя, на поверхности могут возникать кратеры, причем с ростом энергии импульса увеличивается их плотность на единицу обрабатываемой поверхности. Однако присутствие постоянного магнитного поля при ЭИЛ позволяет снизить энергию разряда, что приводит к улучшению состояния поверхности при равных или более высоких эксплуатационных характеристиках. Кроме того, трещины, возникающие в процессе формирования покрытия в условиях высоких значений энергии разряда (до $\sim 6,4$ Дж), при наложении магнитного поля практически отсутствуют, а микротвердость покрытия на протяжении всей диффузионной зоны повышается (до ~ 800 кг/мм² на поверхности).

Получение коррозионностойких покрытий

С целью выяснения возможности создания на металлах коррозионностойких покрытий для химической промышленности методом ЭИЛ проведено исследование формирования на стали X18N10T различных покрытий. Часть образцов после ЭИЛ для повышения плотности покрытия и залечивания пор подвергалась ударному импульсному нагружению со скоростью деформации порядка $60 - 110$ с⁻¹ по методике [3]. Результаты коррозионных испытаний, которые проводились в растворе гидроксида натрия с концентрацией 770 г/л при 453 K в течение 100 ч представлены в табл. 1.

Анализ данных, представленных в табл. 1, свидетельствует о повышенной коррозионной стойкости покрытий по сравнению с основой (для стали скорость коррозии составляет 0,62 г/м²·час). Однако уровень коррозионной стойкости различен. На эту характеристику также оказывает влияние последующая импульсная обработка. Оказалось, что в случае покрытий Ti+N+C, Ti, Pd, Cr+Pd+C, W, Zr коррозионная стойкость растет (прирост до 40 %). В остальных случаях она понижается (табл. 1). Максимальной коррозионной стойкостью обладают покрытия, полученные при легировании стали никелем и молибденом. В этих случаях коррозионная стойкость увеличивается более чем в 1000 раз.

Рассмотрим подробнее взаимодействие стали с никелем и молибденом. Исследование этих покрытий показало, что их толщина изменяется от 40 до 60 мкм. При этом в состав покрытия помимо молибдена или никеля входят титан, хром, железо, азот, кислород, углерод (рис.3). Последние

три элемента, по-видимому, попадают в покрытие при ЭИЛ из воздуха. При этом видно, что содержание этих элементов в молибденовом покрытии выше, чем в никелевом. Это свидетельствует о несколько более активном взаимодействии молибдена с газами воздуха в процессе его нанесения на металл основы.

Таблица 1.

Коррозионная стойкость $k = V_k / V_v$ после ЭИЛ(1) ЭИЛ и удара при 110 с^{-1} (2)

Состав	Обработка	$V_k, \text{ г/м}^2 \cdot \text{час}$	k
TiN + C	1 / 2	0,0919/0,0676	6,75/9,14
Cr + Pd+C	1 / 2	0,0472/0,0412	13,14/15,05
ZrB ₂ + SiC+C	1 / 2	0,0975/0,1094	6,36/5,67
Графит+C r	1 / 2	0,0873/0,1153	7,1/5,38
W	1 / 2	0,0888/0,0867	6,98/7,15

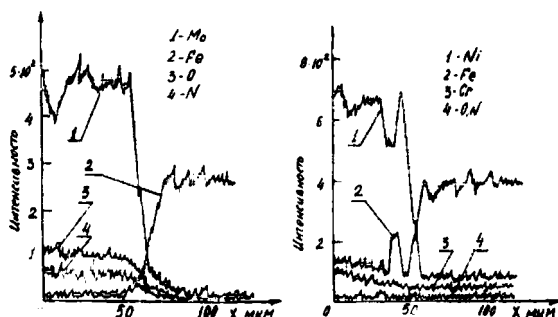


Рис. 3. Распределения элементов в молибденовом (а) и никелевом (б) покрытиях после ЭИЛ.

Следует отметить, что в обоих рассматриваемых случаях отсутствует резкая граница между покрытием и основой. При этом имеется также диффузионная зона шириной более 20 мкм, что свидетельствует о высокой скорости массопереноса в данных условиях ЭИЛ, что наблюдалось при импульсном механическом нагружении и электроискровой обработке металлов [3]. Наличие такой зоны обеспечивает высокий уровень адгезии покрытия на основном металле. Присутствие в покрытии элементов, входящих в состав металла основы, указывает на то, что в процессе ЭИЛ происходит интенсивное взаимодействие основы с материалом покрытия, в результате

чего наблюдается их взаимное проникновение, и существенно изменяется химический состав покрытия и основы. Особенности формирования покрытия при ЭИЛ необходимо учитывать при разработке конкретных технологий.

В процессе ударного нагружения после ЭИЛ увеличивается плотность материала покрытия и его механические свойства. Кроме того из-за возрастания в 3–5 раз величины переходной зоны значительно повышается адгезия. Обращает на себя внимание тот факт, что ударная импульсная обработка покрытий из молибдена и никеля приводит к тому, что после коррозионных испытаний в покрытиях резко увеличивается содержание как молибдена, так и никеля. Это свидетельствует о том, что дополнительная импульсная обработка в данном случае приводит к сохранению на поверхности образцов большего количества чистого металла покрытия и резко уменьшает его растворение в агрессивной среде. Но после импульсной обработки коррозионная стойкость покрытий молибдена и никеля слегка понижается за счет более интенсивного растворения в агрессивной среде других элементов, содержащихся в покрытии. Не исключено, что это связано с изменением фазового состава покрытия, при импульсной обработке.

Заключение

Установлено, что легирование поверхности металлических изделий с помощью электроискровой обработки приводит к повышению коррозионной и износостойкости. Сочетание этого способа обработки с нагружением ударом или наложением магнитного поля увеличивает компактность покрытия и его адгезию при одновременном ухудшении эксплуатационных свойств. Следовательно, добиться их оптимального сочетания можно путем выбора того или иного способа обработки, а также режимов обработок.

Список литературы

1. *Верхотуров А.Д.* Технология ЭИЛ металлических поверхностей. – Киев: Техника, 1982. 181 с.
2. *Перетяжку П.М., Михайлов В.В., Герцирик Д.С., Мазанко В.Ф.* // ЭОМ. - 1995. - № 4. - С.15.
3. *Герцирик Д.С., Мазанко В.Ф., Тышкевич В.М., Фальченко В.М.* Массоперенос в металлах при низких температурах в условиях внешних воздействий. - Киев: РИО ИМФ, 1999. 438 с.

INTERACTION OF MULTIPHASE SYSTEMS WITH BOMBARDING IONS IN THE SPARK DISCHARGES

V.P.Bevez¹⁾, D.S.Gertsriken¹⁾, G.V.Lutsenko²⁾, V.F.Mazanko¹⁾, D.V.Mironov³⁾¹⁾ The Physics of Metal Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, 01680, Kiev-142, Vernadsky avenue, 36, tel. 4440531, Ukraine.²⁾ Cherkasy State University, 18017, Cherkasy, Shevchenko boulevard, 81, tel. 2471220, Ukraine.³⁾ Samarsky State Agricultural Academy, 446409, Ust – Kinsky village by the Samara province, Russia.

Processes of mobility and redistribution of alloying atoms, phase structure, mechanical and corrosion properties multiphase of surface layers of titanium and corrosion-proof steel after processing by the spark discharges were studied by methods of radioactive indicators – radiometric sectioning, microautoradiography and autoradiography by electron microscope, microscopical X-ray and X-ray diffraction analyses. The increase of endurance of a covering and its adhesion to the basic metal is established. The availability of electrospark doping and doping in a combination to pulse mechanical influences for increase of corrosion resistance in aggressive environments became shown.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЯ НА КРЕМНИИ ИОННО-АССИСТИРОВАННЫМ НАНЕСЕНИЕМ Zr В УСЛОВИЯХ САМООБЛУЧЕНИЯ

О.Г.Бобрович¹⁾, И.С.Ташлыков²⁾

¹⁾Белорусский государственный технологический университет
220630, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13-а,
тел.:(017)227-10-91, факс:(017)227-62-17, 226-10-75

²⁾Белорусский государственный педагогический университет
220050 Беларусь, г. Минск, ул. Советская 18, тел.:(017)226-48-06, факс:(017)226-40-20

В представленной работе мы исследовали состав, распределение элементов в покрытии нанесенном на пластины (100) Si при комнатной температуре, а также дефектообразование в кристаллах кремния при ионно-ассистированном нанесении металлсодержащего (Zr) покрытия в условиях самооблучения. Элементный состав покрытия и распределение элементов по глубине изучали с применением резерфордовского обратного рассеяния (POP) ионов гелия, а повреждение структуры кремния — методом просвечивающей электронной микроскопии и методом POP в сочетании с каналированием ионов гелия. Установлено, что покрытие однородно по составу по всей толщине. Структура кремния повреждается лишь в начальный момент времени модифицирования образца, когда толщина осаждаемого покрытия меньше пробега ассистирующих ионов в материале покрытия. Уменьшение ускоряющего напряжения для ассистирующих ионов Zr⁺ от 10 кВ до 5 кВ приводит к увеличению толщины покрытия в ~ 1,5 раза при одинаковом времени модифицирования образцов кремния.

Введение

В данной работе для создания покрытий используется процесс ионно-ассистированного нанесения металлсодержащих (Zr) покрытий на поверхность кремния в условиях ассистирования ускоренными ионами Zr⁺ при ускоряющем напряжении 5 кВ, 10 кВ и различном времени нанесения (1, 3, 6, 12 часов).

Нанесение металлсодержащих покрытий в условиях ассистирования ионами материала основы покрытия проводили с использованием вакуумного резонансного плазменно-дугового ионного источника. Этот тип ионного источника с электродами, изготовленными из материала наносимого покрытия (цирконий), позволяет одновременно получать регулируемые потоки ионов металла J_i и нейтральных атомов J_n осаждаемого металла. Отношение плотности ионного потока к плотности нейтрального потока J_i/J_n, составляло 0,02, что соответствовало росту покрытия на подложке [1]. Вакуум в процессе осаждения покрытий в рабочей камере составлял ~ 10⁻² Па.

Для элементного анализа формируемых структур покрытие - подложка, распределения элементов по глубине, а также для изучения повреждения структуры кремния применялись метод резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия с E₀=2 МэВ и геометрией рассеяния θ₁=0°, θ₂=12°, θ=168° в сочетании с каналированием (POP/КИ), компьютерное моделирование спектров POP по программе RUMP [2]. Энергетическое разрешение детектора составляло 25 кэВ. Структуру покрытие-подложка, сформированную ионно-ассистированным нанесением покрытий, содержащих металл исследовали с помощью электронного микроскопа JEOL 3010. Изображение получали от поперечного сечения покрытия на кремнии, полученное "hand tools" методом, использующим малоугловую технику расщепления [3].

Основная часть

Экспериментальные спектры POP ионов гелия от кремниевых образцов, обработанных ионами Zr⁺ с одновременным осаждением покрытий Zr, показаны на рис.1. Вертикальными стрелками отмечены номера каналов, которые связаны с энергиями рассеяния ионов гелия на атомах соответствующих элементов, локализованных на поверхности образцов. В числе элементов, находящихся в поверхностном слое исследуемых материалов, на спектрах идентифицируются цирконий, а также C, O, Si. Сдвиг сигнала от кремния в область меньших номеров каналов на спектрах POP, приведенных на рис.1, свидетельствует о том, что на поверхности кристалла кремния образуется покрытие.

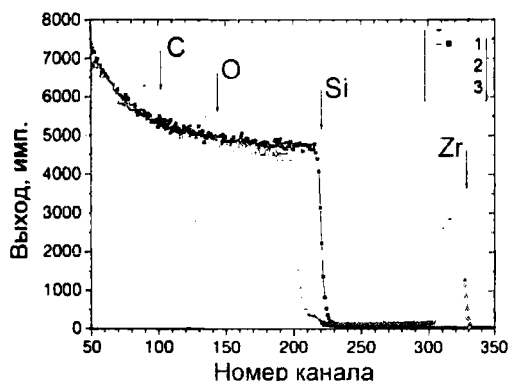


Рис. 1. Спектры POP/КИ от кристаллов (100) Si, модифицированных ионно-ассистированным нанесением металлсодержащего (Zr) покрытия при ускоряющем напряжении 5 кВ: 2 – спектр в режиме каналирования вдоль направления <100>; 3 – спектр в неориентированном направлении. Спектр 1 – от исходного кристалла кремния в неориентированном направлении.

Концентрационные, глубинные профили элементов в структурах покрытие - Si полученные компьютерным моделированием спектров POP

ионов гелия представлены на рис. 2. Пунктирной линией выставлена поверхность исходной подложки кристалла кремния, которая является границей между покрытием и подложкой.

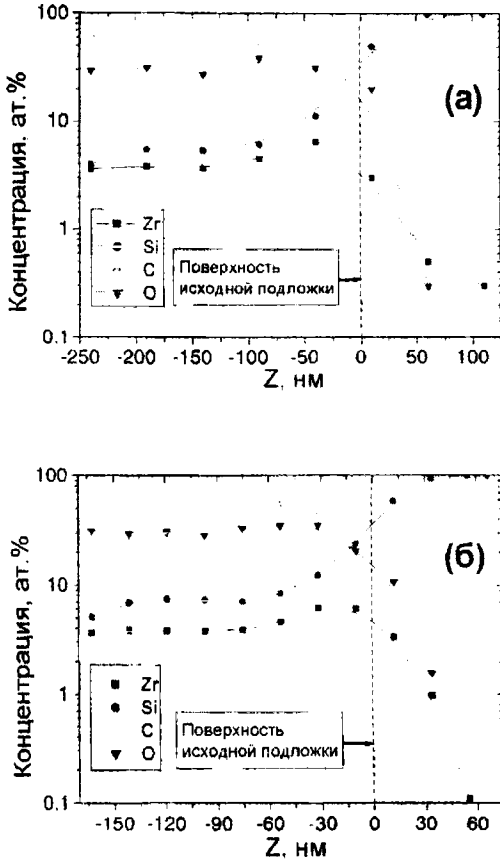


Рис. 2. Распределение элементов в структуре Zr-Si после ионно-ассистированного нанесения Zr на кремний при ускоряющем напряжении: а - 5 кВ; б - 10 кВ. Время модифицирования 6 часов.

На концентрационных профилях, идентифицируемых элементов в структурах покрытие-Si (рис. 2), обнаруживается эффект глубинного проникновения циркония в кремний. Расчет среднего проективного пробега атомов циркония в кремнии R_p с учетом продольного разброса пробегов ΔR_p по программе TRIM [4] дает значения $R_p + \Delta R_p = 12,9 \pm 4,3$ (для $U=5$ кВ) и $R_p + \Delta R_p = 20,0 \pm 6,5$ (для $U=10$ кВ). Глубина проникновения циркония в кремний > 100 нм при ускоряющем напряжении 5 кВ, что в ~ 2 раза больше, чем при ускоряющем напряжении 10 кВ. Это объясняется различием в значениях плотности энергии выделенной (ПЭВ) в каскаде атомных столкновений при нанесении покрытия (табл.), которые также различаются в 2 раза для ускоряющих напряжений 5 и 10 кВ.

Распределение циркония в покрытии составляет 3-4 ат. % по всей толщине покрытия с увеличением до 5-7 ат.% к границе покрытие - подложка. Толщина покрытия с увеличением времени модифицирования, как и следовало ожидать, растет. При времени облучения 1 ч толщина покрытия составляет ~ 20 нм, 3 ч - ~ 50 нм, 6 ч - ~ 240 нм и 12 ч - ~ 390 нм. Средняя скорость роста

осаждаемого металлсодержащего покрытия на кремнии составляла 0,5 нм/мин. Как следует из сравнения концентрационных профилей (рис. 2), уменьшение ускоряющего напряжения для ассистирующих ионов Zr^+ от 10 кВ до 5 кВ приводит к увеличению толщины покрытий от ~ 165 нм до ~ 240 нм при одинаковом времени модифицирования образцов кремния. Это связано с различной интенсивностью процессов распыления осаждаемого покрытия при различных энергиях ассистирующих ионов и активацией миграционных процессов в результате управляемого энерговыделения (табл.) в каскаде атомных столкновений при нанесении покрытия в условиях ассистирования ионами Zr^+ .

Таблица
ПЭВ [5] в структурах Zr-кремний

мишень	Ион	U, КВ	ПЭВ, эВ/атом	Кoeffициент-распыления, атом/ион
Si	Zr	5	0,66	-
Zr	Zr	5	3,73	2,8
Si	Zr	10	0,33	-
Zr	Zr	10	1,87	2,7

Для изучения совершенства структуры кристаллов, дефектообразования в приповерхностных слоях ионно-имплантированных кристаллов кремния анализируются каналированные спектры POP (спектр 2, рис. 1). Увеличение осевого выхода каналированного спектра в области 196-206 каналов, связано с повреждением в кристалле при ионно-ассистированном нанесении металлсодержащих покрытий. Уровень деканалирования за пиком повреждения кристалла (100) Si растет с увеличением времени модификации кремния в результате нарастания более толстого покрытия на подложке.

Характер повреждения на спектрах POP каналированных ионов отражает тот факт, что структура кремния повреждается лишь в начальный момент времени модифицирования образца, когда толщина осаждаемого покрытия меньше пробега ассистирующих ионов в материале покрытия. Слоевое содержание смещенных из узлов атомов в образцах кремния, модифицированных ионно-ассистированным нанесением при различном времени модифицирования кристаллов Si составляет $5 \cdot 10^{16} - 8 \cdot 10^{16}$ атом/см².

На рис. 3 представлена структура металлсодержащего покрытия на основе циркония, осаждаемого на пластины (100) Si при ионном ассистировании в условиях саморадиации. Дефекты, наблюдаемые в кремнии (рис. 3 а) вблизи границы раздела металлсодержащего покрытия на основе Zr и подложкой кремния, являются результатом облучения пластин (100) Si ионами Zr^+ на начальной стадии осаждения покрытия. Покрытие на кремнии однородно по составу по всей толщине. На рис. 3 б приведено распределение концентрации радиационных дефектов в кремнии по глубине $N_d(z)$, рассчитанное на основе спектров POP/КИ от образцов (100) Si, модифицированных ионно-ассистированным нанесением покрытий. Глубина максимальной концентрации

дефектов сравнима с глубиной проникновения ионов Zr^+ с соответствующими энергиями в кремний. Полная глубина дефектного слоя в кремнии составляет ~ 55 нм, что подтверждается прямым наблюдением нарушенного слоя вблизи границы поверхности исходной подложки на рис. 3 а.

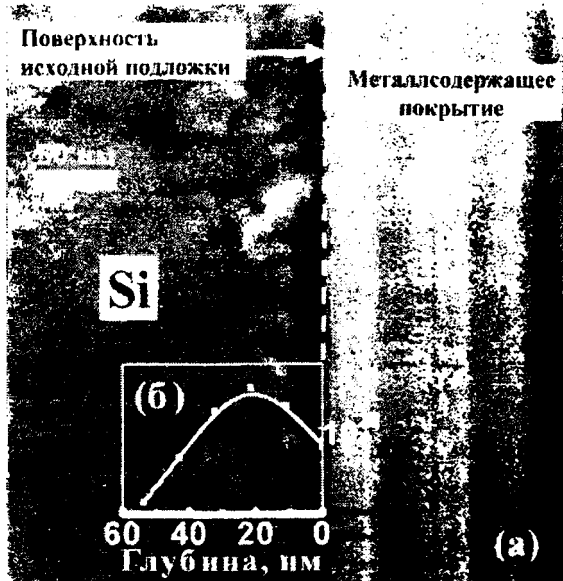


Рис.3. а – ПЭМ изображение поперечного сечения покрытия осажденного на (100) Si в условиях ассистирования ионами Zr^+ при ускоряющем напряжении 10 кВ. б – профиль распределения концентрации дефектов по глубине в кремнии.

Данные метода РОР/КИ о характере радиационного воздействия при ионно-ассистированном нанесении металлосодержащего покрытия на основе циркония на кремний находятся в удовлетворительном согласии с результатами прямого наблюдения структуры металл-Si, представленными на рис.3 б.

Заключение

В результате выполненной работы с применением метода резерфордовского обратного рассеяния установлено, что в состав получаемых

металлосодержащих покрытий на кремнии входят атомы наносимого металла Zr, технологических примесей углерода и кислорода из вакуумной камеры, а также Si в результате встречной диффузии из подложки в покрытие. Процесс осаждения покрытия стабилизируется при достижении толщины покрытия ~ 100 нм и атомные концентрации элементов покрытия (Zr, C, O, Si) по всей толщине покрытия не изменяются, увеличиваясь (для Si), и уменьшаясь (для Zr, C, O) к границе поверхности исходной подложки кремния. При уменьшении ускоряющего напряжения для ассистирующих ионов Zr^+ от 10 кВ до 5 кВ толщина покрытия увеличивается от ~ 165 нм до ~ 240 нм при одинаковом времени модифицирования образцов кремния, что связано с разной интенсивностью процессов распыления, осаждаемого покрытия, при различных энергиях ассистирующих ионов и активацией миграционных процессов в результате управляемого энерговыделения в процессе осаждения покрытия. Рассчитанная средняя скорость роста осаждаемого металлосодержащего покрытия на кремнии составляла 0,5 нм/мин. Методами просвечивающей электронной микроскопии и резерфордовского обратного рассеяния в сочетании с каналированием обнаружено, что кристалл кремния повреждается лишь в начальный момент времени модифицирования образца.

Список литературы

1. Бобрович О.Г., Ташлыков И.С. // Взаимод. излучений с твердым телом: Материалы V Международной конференции, Мн., 2003. – Ч.1. - С.326.
2. Doolittle L.R. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. – 1986. – V.B15. – P.227.
3. McCaffrey J.P. // Mat Res Soc Symp. Proc. –1992, V.254. - P.109.
4. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The stopping and range of solids. – New York: Pergamon Press, 1985. – 321 p.
5. Sigmund P. // Appl. Phys. Lett. - 1974. - V. 25. - № 3. - P.169.

FORMATION OF COAT ON SILICON BY SELF ION ASSISTED DEPOSITION OF Zr

O.G.Bobrovich¹⁾, I.S.Tashlykov²⁾,

¹⁾Belorussian State Technological University, 13-a Sverdlova str., 220630 Minsk, Belarus, tel.: (+375-17) 227-10-91, fax: (+375-17) 227-62-17, 226-10-75

²⁾Belorussian State Pedagogical University, 18 Sovetskaya str., 220050 Minsk, Belarus, tel.: (+375-17) 226-48-06, fax: (017) 226-40-20

Structure and composition of Zr-based thin film produced by self ion assisted deposition of zirconium on Si wafers at accelerating voltage 5 and 10 kV have been investigated. The analysis was carried out using the RBS/channeling and TEM methods. The film are found to have uniform thickness. The structure of silicon is damaged only in an initial instant of modifying of a sample, when the thickness thin film is less than range of assisting ions in a coating material. It is estimated that thickness of film increases ~ 1,5 times when a accelerating voltage for assisting ions Zr^+ decreases from 10 kV up to 5 kV at identical time of a deposition of a thin film.

СЛОЕВОЕ СОДЕРЖАНИЕ АТОМОВ УГЛЕРОДА В АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЕНКАХ, ОСАЖДЕННЫХ НА КРЕМНИЕВЫЕ ПОДЛОЖКИ ЛАЗЕРНЫМ МЕТОДОМ

Е.Б.Бойко, В.К.Гончаров, А.Е.Лагутин, С.А.Петров, М.В.Пузырев
 Научно-исследовательское учреждение Институт прикладных физических проблем им.А.Н.Севченко Белорусского государственного университета,
 220064 ул.Курчатова 7, Минск, Беларусь, тел, факс: +375 -17-2125644,
 e-mail: puzyrev@bsu.by

Исследованы алмазоподобные углеродные пленки методом резерфордского обратного рассеяния каналированных ионов He^+ . Данные пленки осаждались на кремниевые подложки в вакууме способом лазерного испарения графита. Для получения плазмы использовался импульсный неодимовый лазер, работающий в режиме модулированной добротности, с длиной волны 1,06 мкм, длительностью и энергией импульса 30 нс и 5 Дж соответственно. Процесс нанесения алмазоподобных углеродных слоев на Si-подложки осуществлялся как на предварительно нагретые до 373 К и 498 К, так и без подогрева. Давление остаточных газов в вакуумной камере изменялось от $7 \cdot 10^{-4}$ до $8 \cdot 10^{-6}$ Торр. Облучение графитовой мишени проводилось серией моноимпульсов в количестве 100 и 380. Показано, что слоевое содержание атомов углерода в пленках зависит от условий осаждения. Обнаружен промежуточный слой оксида кремния толщиной ~3нм.

Введение

Получение алмазоподобных пленок (АПП) и их исследование в последние годы стало одним из быстро развивающихся направлений физики твердого тела [1-3]. Данные пленки привлекают повышенное внимание в качестве материала для применений в микроэлектронике, оптике, механике ввиду высоких значений их твердости, теплопроводности, удельного сопротивления, оптической прозрачности в УФ- и видимом диапазонах спектра.

Перспективным методом синтеза АПП является испарение в вакууме графитовой мишени с помощью воздействующего на нее лазерного излучения.

Основная часть

В эксперименте использовалась установка, схема которой изображена на рис.1. В качестве воздействующего излучения использовалось излучение неодимового лазера с длиной волны 1,06 мкм, длительностью и энергией импульса 30 нс и 5 Дж соответственно. Площадь пятна облучения составляла 254 мм^2 . Графитовая мишень находилась под углом 45° к оси излучения воздействующего лазера. В направлении нормали к поверхности мишени на расстоянии 100 мм располагались кремниевые подложки.

Подобные эксперименты описаны в [4]. Однако в настоящей работе использовались плотности мощности на порядок ниже.

Проведенные нами экспериментальные исследования показали, что с увеличением энергии воздействующего лазерного излучения от 3 до 8 Дж прозрачность осаждаемой пленки уменьшается. Это связано с тем, что при повышении энергии лазерного излучения из-за взрывообразного процесса поступления вещества в эрозионный факел, который состоит не только из нейтральных и ионизированных атомов углерода, но и кластеров графита, происходит процесс графитизации поверхности осаждаемой пленки.

Показано, что температура подложки, давление остаточных газов в вакуумной камере, мате-

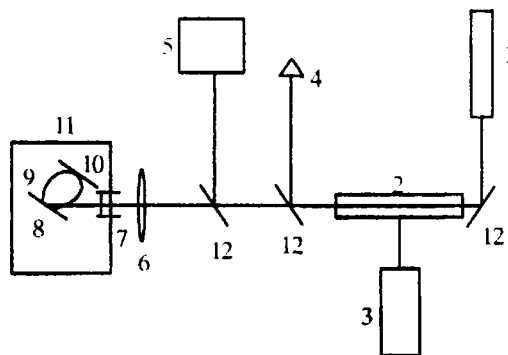


Рис.1. Схема экспериментальной установки:

1-юстировочный лазер, 2-воздействующий неодимовый лазер, 3-блок управления неодимового лазера, 4-калориметр, 5-осциллограф, 6-фокусирующая линза, 7-входное окно вакуумной камеры, 8-графитовая мишень, 9-эрозионный плазменный факел, 10-подложка, 11-вакуумная камера, 12-светоделительные ответвляющие пластинки.

риал подложки, тип графита влияет на структуру и коэффициент пропускания алмазоподобных пленок [5].

В связи с этим необходимо выяснить, как зависят условия осаждения алмазоподобных покрытий на слоевое содержание углерода в пленках. А, зная это, можно оценить толщины покрытий.

Для измерения содержания углерода в нанесенных алмазоподобных углеродных пленках использовался метод резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов He^+ . Измерения спектров РОР проводились на электростатическом ускорителе производства фирмы High Voltage Engineering Europa (HVEE) AN-2500 в лаборатории элионики НИИ ПФП БГУ. Энергия анализирующего пучка ионов He^+ составляла 1,5 МэВ, угол регистрации обратнорассеянных частиц – 170° . Энергетическое разрешение спектрометра составляло 18 кэВ, вакуум в исследовательской камере – не хуже $1 \cdot 10^{-6}$ Торр. Образцы в камере размещались на трехосевом гониометре с шагом установки углов 0,01 град.

Важнейшими величинами при анализе методом РОР являются кинематические параметры столкновения анализирующих частиц с ядрами атомов исследуемой мишени, которые определяют регистрируемую энергию обратно-рассеянных частиц, и сечение рассеяния, определяющее чувствительность метода [6]. Соотношение энергий анализирующего иона после и до столкновения (кинематический фактор рассеяния или К-фактор) зависит только от отношения масс анализирующего иона и ядра атома мишени $X = M_1/M_2$ и угла рассеяния Θ :

$$K = \left\{ \frac{(1 - X^2 \sin^2 \Theta)^{1/2} + X \cos \Theta}{1 + X} \right\}^2$$

Из формулы следует, что К-фактор растет с увеличением массы ядра атома мишени, т.е. сигналы от легких элементов располагаются в спектре РОР в области низких, а тяжелых – в области высоких энергий. В случае, когда, например, исследуемый образец состоит из пленки легкого материала на более тяжелой подложке, это приводит к наложению сигналов, что затрудняет или даже делает невозможным анализ методом РОР.

Сечение Резерфордского рассеяния σ_R пропорционально квадрату атомного номера элемента, т.е. чувствительность метода для анализа легких элементов является наименьшей. Исходя из сказанного, можно сделать вывод, что анализ тонких углеродных пленок методом РОР представляет определенные трудности. Кроме того, из-за статистического характера процесса рассеяния, выход в каждом канале энергетического спектра РОР представляет собой нормально распределенную случайную величину с оценкой дисперсии равной выходу $\sigma_i^2 = N_i$, где N_i – выход в i -м канале.

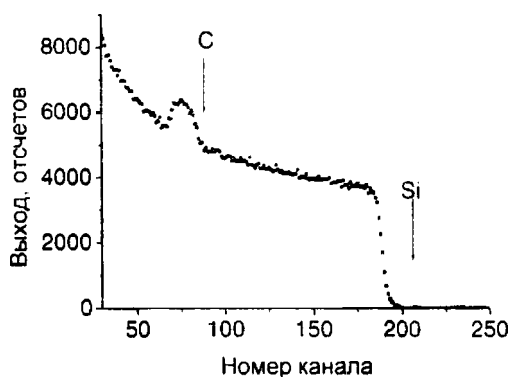


Рис. 2. Спектр Резерфордского обратного рассеяния алмазоподобной углеродной пленки, осажденной на кремниевую подложку. Энергия воздействующего лазерного излучения 5 Дж, подогрев подложки 498 К, давление остаточных газов в вакуумной камере $P=2 \cdot 10^{-5}$ Торр

На рис.2 представлен спектр РОР ионов He^+ от пленки углерода, нанесенной на кремниевую подложку, стрелками указаны положения каналов, соответствующие рассеянию на атомах С и

Si, находящихся на поверхности образца. Сдвиг влево сигнала от кремния отражает тот факт, что его поверхность покрыта слоем другого материала, в данном случае углерода. Положение поверхности углерода соответствует каналу 86, имеет место суперпозиция сигналов от С и Si. В то же время выход от кремния более чем в 5 раз превосходит выход РОР от углерода. Суммарный выход в канале 80 составляет 5978 отсчетов, т.е. оценка среднеквадратической ошибки вследствие

статистического разброса $\sigma = \sqrt{N} = 77$, при высоте сигнала от углерода около 900 отсчетов. Соотношение выхода от рассеяния на С к фоновому сигналу от Si составляет около 0,17 и выделение (графическое или численное) сигнала от углерода на фоне сигнала от кремния вносит дополнительную ошибку в результат.

Для повышения точности и чувствительности измерений углеродные пленки наносились на образцы из промышленного монокристаллического кремния <110> ориентации, что позволило использовать эффект каналирования при измерении спектров РОР.

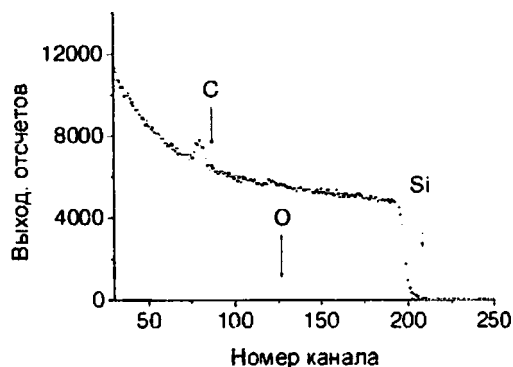


Рис.3. Спектр Резерфордского обратного рассеяния алмазоподобной углеродной пленки, осажденной на кремниевую подложку. Энергия воздействующего лазерного излучения 5 Дж, подогрев подложки 373 К, давление остаточных газов в вакуумной камере $P=2 \cdot 10^{-5}$ Торр.

На рис.3 представлены спектры РОР ионов He^+ с $E_0=1,5$ МэВ от образца кремния с нанесенной пленкой углерода, снятые от неориентированного и сорентированного в направлении <110> образца. Для сорентированного образца фоновый сигнал от Si подложки снизился более чем в 5 раз, а соотношение полезный сигнал/фон для углерода улучшилось более чем в 7 раз и составило величину 1,2. Более того, на осевом спектре в области каналов 117-124 можно выделить сигнал от кислорода. Расчет слоевого содержания кислорода в образце дает величину $1,4 \cdot 10^{16}$ см⁻², а энергетический сдвиг пика кислорода указывает на то, что кислород локализован на границе раздела углерод-кремний, и, очевидно, соответствует поверхностному оксиду на кремнии. Аналогичные результаты были получены и для других условий нанесения пленок, расчетное слоевое содержание кислорода в образцах составило от $1,4 \cdot 10^{16}$ см⁻² до $2 \cdot 10^{16}$ см⁻², что

соответствует толщине слоя оксида кремния в 2-3 нм. Такие же результаты были получены при измерении промежуточных слоев спектроскопической эллипсометрией [7]. На рис.3 видно, что на спектре, снятом в «случайном» направлении, невозможно не только выделить, но и достоверно определить присутствие сигнала от кислорода, т.е. использование эффекта каналирования существенно повышает чувствительность метода при анализе легких примесей.

Проведен расчет слоевого содержания атомов углерода в образцах, полученных в разных условиях нанесения пленок. Расчет проводился методом компьютерного построения модельного спектра и его последующей подгонки до наилучшего совпадения площади под пиком углерода в экспериментальном и модельном спектре.

Таблица

Слоевое содержание углерода в алмазоподобных пленках, осажденных на кремниевые подложки. Энергия воздействующего лазерного излучения 5 Дж.

№ п/п	Кол-во имп.	Вакуум, Торр	Температура, К	Слоевое содержание углерода, см ⁻²
1	100	2•10 ⁻⁵	498	1,15•10 ¹⁸ см ⁻²
2	100	2•10 ⁻⁵	373	3,5•10 ¹⁷ см ⁻²
3	100	8•10 ⁻⁶	293	2,0•10 ¹⁷ см ⁻²
4	100	1•10 ⁻³ - 7•10 ⁻⁴	293	1,9•10 ¹⁷ см ⁻²
5	380	2•10 ⁻⁵	293	1,7•10 ¹⁷ см ⁻²

Указание в таблице слоевого содержания углерода, а не толщины пленок в линейных единицах, связано с особенностью метода POP, в котором в качестве анализирующего пучка используются ионы МэВ-ных энергий, что делает метод нечувствительным к природе химических связей и электронной структуре исследуемого материала.

THE LAYER CONTENT OF CARBON ATOMS IN DIAMOND-LIKE CARBON (DLC) FILMS DEPOSITED ON SI-SUBSTRATES BY THE LASER METHOD.

E.B.Boyko, V.K.Goncharov, A.E.Lagutin, S.A.Petrov, M.V.Puzyrou

A. N. Sevchenko Scientific-Research Institute of Applied Physics Problems, Kurchatov str. 7, Minsk 220064, tel. +375-17-2775644, email: puzyrev@bsu.by

Diamond-like carbon films have been investigated by the Rutherford backscattering/channeling of He⁺ ions method. The films have been deposited on Si substrates in vacuum by the laser method of the graphite evaporation. Nd glass laser had Q-switched regime generation with parameters: wavelength 1.06 μm, pulse duration 30-ns and power density 6.9•10⁷ W/sm². The diamond-like films deposition was carried out both on pre-heated up to 373 K and 498 K substrates and at RT. The pressure of residual gases was varied from 7•10⁻⁴ up to 8•10⁻⁶ Torr. The irradiation of a graphite target was carried out with a group of 100 mono-pulses. It was shown that layer contents of carbon atoms in the films depends on conditions of deposition. Intermediate layer of silicon dioxide about 3 nm in thickness was also found.

Предположив, что атомная плотность полупроводниковых пленок близка к атомной плотности алмаза, составляющей 1,76•10²³ см⁻³, можно оценить толщину пленок на образцах, приведенных в таблице, которая составляет величину 10 - 65 нм.

Заключение

Эксперименты показали, что температура подложки и давление остаточных газов в вакуумной камере существенным образом оказывает влияние на слоевое содержание атомов углерода в алмазоподобных углеродных пленках при одной и той же энергии воздействующего на мишень лазерного излучения.

Список литературы

1. Zarrabian M., Fourches-Coulon N., Turban G., Lancia M., and Mahric C. // *Diamond Relat. Mater.* – 1997. – V.6. – P.542.
2. Ray S.C., Fanchini G., and Tagliaferro A. // *J. Appl. Phys.* – 2003. – V.94, No.2. – P.870.
3. Siegal M.P., Barbour J.C., Provencio P.N., Tallant D.R., and Friedmann T. A. // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – V.73, No.6. – P.759.
4. Ong H.C. and Chang R.P.H. // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V.55, No19. P.13213.
5. Гончаров В.К., Петров С.А., Черняевский А.Ф. // *Physics and Diagnostics of Laboratory and Astrophysical Plasmas: Материалы V Symposium of Belarus, Serbia and Montenegro.* – Минск, 2004. – С.51.
6. Фелдман Л., Майер Д. *Основы анализа поверхности и тонких пленок.* М., Мир, 1989. 223 с.
7. Гончаров В.К., Пузырев М.В., Толстых П.В. // *Лазерные материалы, системы и технологии нового поколения: физические основы создания и применения.* Материалы республиканской межвузовской конференции – Минск, 2003. – С.60.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЕКТРОВ МАГНИТОСТАТИЧЕСКИХ ВОЛН В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФЕРРИТОВЫХ ПЛЕНКАХ

Г.Г.Бондаренко, В.В.Шагаев

Научно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий МГИЭМ(ТУ)
г. Москва, 115054, ул. Малая Пионерская, 12, Россия, e-mail: niipmt@cea.ru

В работе представлены результаты исследования влияния кристаллографической магнитной анизотропии кубических ферритовых плёнок на температурные изменения частот магнитостатических спиновых волн (МСВ), распространяющихся в этих пленках. Установлено, что влияние анизотропии связано с ориентацией вектора намагниченности относительно кристаллической решетки феррита и температурной зависимостью констант поля анизотропии. Исследованы условия термической стабильности МСВ частот в железо-иттриевых гранатовых пленках. Показано, что в пленках с ориентациями типа $\{ab0\}$ условия термической стабильности частот МСВ, расположенных в нижней части диапазона СВЧ, могут быть реализованы в касательном намагничивающем поле. Выполненные исследования позволяют решить проблему повышения термостабильности характеристик МСВ-устройств на основе свойств, присущих самим пленочным элементам, без введения в конструкцию дополнительных модулей.

Постановка задачи

Изучение взаимодействия электромагнитного поля с ферритами представляет интерес как с общезначимой, так и с прикладной точек зрения. Колебания в магнитной подсистеме феррита, возбуждаемые на сверхвысоких частотах, являются уникальным объектом для моделирования волновых процессов в диспергирующих средах. В то же время, перспективы развития функциональной СВЧ микроэлектроники связаны с разработкой приборов на основе магнитостатических спиновых волн (МСВ), распространяющихся в тонких ферритовых пленках. Частью общей проблемы изучения спектров магнитных колебаний в ферритах является исследование температурных характеристик МСВ.

Можно выделить два основных фактора, определяющих температурные изменения частот МСВ – это температурная зависимость намагниченности насыщения, а также изменения, связанные с влиянием поля анизотропии феррита. Большинство исследований температурного дрейфа частот МСВ проводилось без учета магнитной анизотропии. Вместе с тем, пленкам феррита, выращенным на монокристаллических подложках, присуща магнитная кристаллографическая анизотропия. Цель настоящей работы состояла в экспериментальном и теоретическом исследовании влияния магнитной анизотропии на температурные характеристики МСВ.

Анизотропия температурных характеристик магнитостатических волн

В настоящее время преобладающим материалом в исследованиях и применениях МСВ является железоиттриевый гранат (ЖИГ, $Y_3Fe_5O_{12}$), относящийся к слабоанизотропным ферритам с кубической симметрией кристаллической решетки. Пленки ЖИГ выращиваются на монокристаллических подложках из гадолиний-галлиевого граната ($Gd_3Ga_5O_{12}$), и наиболее широко используются подложки со срезом вдоль кристаллографической плоскости типа $\{111\}$. При исследовании эффектов, связанных с кристаллографической анизотропией, эксперименты с пленками этого типа проводились при намагничивании в плоскости $\{110\}$ перпендикулярной к пленке. Ис-

пользовались пленки с толщинами $d \sim 10$ мкм. Они устанавливались на поворотном устройстве, расположенном между полюсами электромагнита. Возбуждение и прием МСВ осуществлялись микрополосковыми преобразователями. Были исследованы спектры МСВ с волновыми векторами k , направленными вдоль плоскости пленки и перпендикулярно напряженности намагничивающего поля H

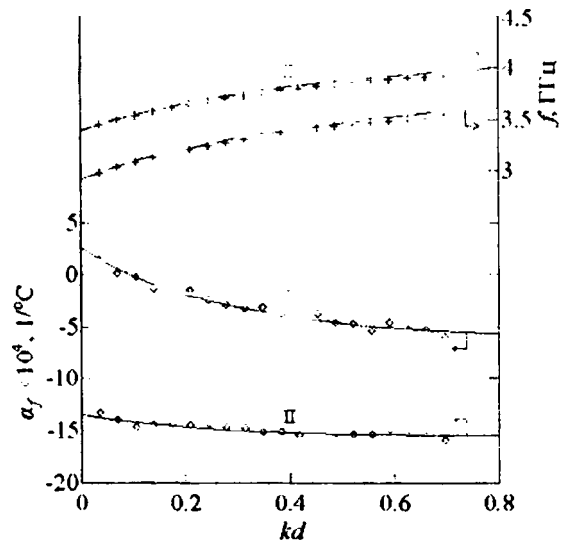


Рис. 1. Экспериментальные и теоретические дисперсионные зависимости частоты МСВ и ТКЧ в пленке ЖИГ с ориентацией $\{111\}$ и толщиной $d = 11.2$ мкм, намагниченной вдоль наклонной оси $\langle 100 \rangle$ (зависимости при $M \parallel \langle 100 \rangle$ отмечены символом « I ») и после поворота пленки вокруг нормали на 180° (зависимости « II »). Напряженность внешнего магнитного поля $H = 1571$ Э. Намагниченность насыщения, поле кубической анизотропии и их температурные коэффициенты, использованные в расчетах (сплошные кривые): $4\pi M_s = 1870$ Гс, $H_c = -42$ Э, $d(4\pi M_s)/dT = -4.2$ Гс/град., $dH_c/dT = 0.46$ Э/град.

На рис.1 приведены дисперсионные зависимости частоты $f(kd)$, полученные для двух кристаллографических ориентаций вектора намагниченности M . При этом угол наклона поля к пленке не менялся. Геометрия эксперимента такова, что единственным источником различий в характери-

стках будет поле магнитной кристаллографической анизотропии. В каждой из ориентаций из зависимостей $f^{(1)}(kd)$ и $f^{(2)}(kd)$, снятых при температурах $T_1 = 273$ К и $T_2 = 293$ К, рассчитывался температурный коэффициент частоты (ТКЧ)

$$\alpha(kd) = \frac{1}{f^{(1)}(kd)} \frac{df^{(1)}(kd)}{dT} - \frac{2}{f^{(2)}(kd)} \frac{df^{(2)}(kd)}{dT} - \frac{1}{T_2 - T_1} f^{(1)}(kd)$$

Теоретические зависимости строились с учетом влияния на спектр МСВ поля кубической магнитной анизотропии ЖИГ. Как показали детальные расчеты, хорошее соответствие теоретических значений ТКЧ с экспериментальными достигается при обязательном учете температурной зависимости поля анизотропии [1]. Из полученных данных следует, что даже в слабоанизотропных пленках кристаллографическая магнитная анизотропия играет существенную роль в формировании температурных характеристик МСВ.

Исследование условий термостабильности частот

Среди задач, решаемых при разработке приборов на МСВ, одна из главных – обеспечение термостабильности рабочих частот. Данное условие можно записать в виде уравнения

$$\frac{df(kd)}{dT} = 0.$$

Уравнение было исследовано применительно к пленкам ЖИГ и в геометрии возбуждения МСВ, описанной в предыдущем разделе. Для выяснения влияния магнитной анизотропии были рассмотрены три случая: 1) без учета анизотропии; 2) и 3) с учетом кубической анизотропии и при дополнительном условии, наложенном на ориентацию вектора намагниченности – предполагалось, что термостабильность достигается, когда вектор M параллелен либо оси типа $\langle 100 \rangle$, либо $\langle 111 \rangle$. Анализ показывает, что именно в этих случаях проявления анизотропии будут экстремальными. Из уравнения рассчитывался угол наклона вектора M к плоскости пленки. Следует отметить, что метод повышения термостабильности характеристик МСВ-устройств с помощью выбора угла между полем и пленкой известен и успешно используется [2]. Однако о влиянии анизотропии на значение «термостабильного» угла не сообщалось. Данные на рис. 2 позволяют сравнить решения, полученные с учетом и без учета анизотропии. Видно, что кристаллографическая анизотропия существенно влияет на значения углов, при которых ТКЧ обращается в ноль. Особо выделим зависимость, полученную для $f = 3$ ГГц и $M \parallel \langle 100 \rangle$. В этом случае термостабильность частот вблизи длинноволнового края спектра ($kd = 0$) может быть достигнута при нулевом угле наклона M к плоскости пленки, т. е. в касательном поле. Данная геометрия наиболее перспективна для использования в МСВ-приборах и полученный результат имеет важное прикладное значение. Был проведен детальный анализ условий достижения термостабильности частот МСВ, возбуждаемых в касательном поле.

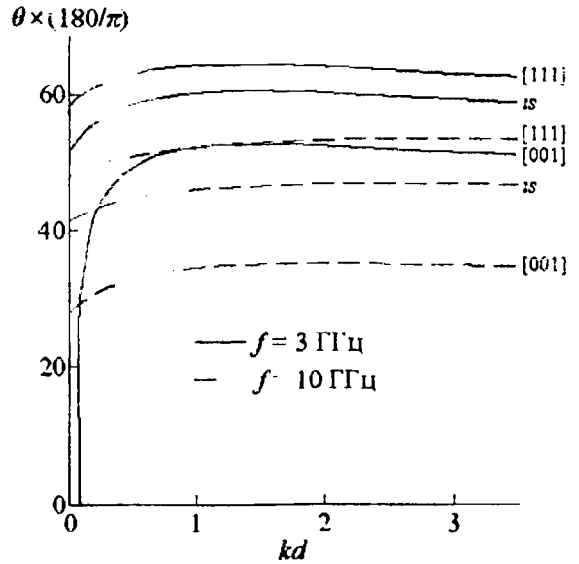


Рис. 2. Зависимости угла между намагниченностью и пленкой от kd , рассчитанные из условия термостабильности частот МСВ (3 и 10 ГГц) в изотропном (is) и кубическом феррите (при $M \parallel \langle 100 \rangle$ и $M \parallel \langle 111 \rangle$).

В этом случае уравнение термостабильности, как оказалось, имеет решения при выполнении неравенства

$$f < \frac{4\pi Mg \exp(-kd)}{2} \sqrt{\frac{\exp(-2kd)}{(1+iu)} - 1}, \quad u = \frac{dH}{d(i\pi M)} \frac{dT}{dT}$$

Здесь H_c – поле кубической анизотропии феррита, $g = 2.8$ МГц/Э – гиромангнитное отношение. В частности, для пленок ЖИГ при $kd = 0$ имеем оценку: $f < 3.2$ ГГц.

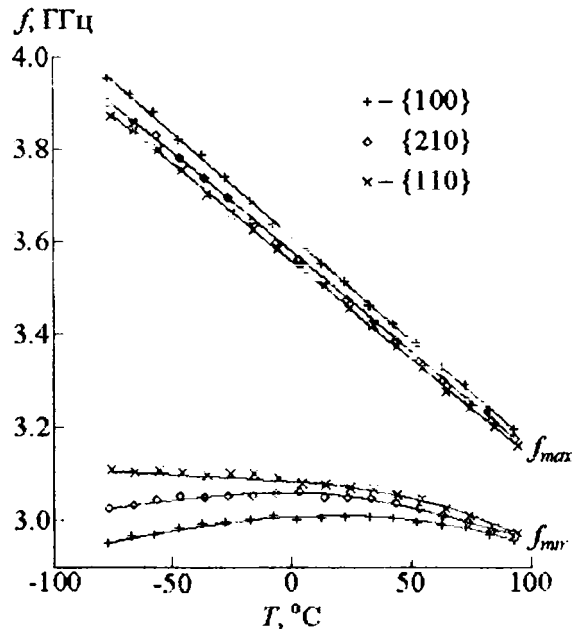


Рис. 3. Температурные зависимости длинноволновой граничной частоты спектра поверхностной МСВ в пленках ЖИГ с ориентациями $\{100\}$, $\{210\}$, $\{110\}$. Измерения проводились в минимумах и максимумах угловых зависимостей частот в касательном магнитном поле с напряженностью $H = 600$ Э.

Условия термостабильности частот МСВ, возбуждаемых в касательном поле, были реализованы в пленках ЖИГ, ориентированных вдоль кристаллографических плоскостей, проходящих через ось типа $\langle 100 \rangle$ (пленки с ориентациями типа $\{100\}$, $\{110\}$, $\{210\}$) [3], рис. 3. Результаты этих исследований хорошо согласуются с развитыми теоретическими представлениями.

Выводы

1. Магнитная кристаллографическая анизотропия ферритовых пленок является существенным фактором в формировании температурных характеристик спектров магнитных колебаний. Влияние анизотропии связано, с одной стороны, со статической ориентацией вектора намагниченности относительно кристаллической решетки феррита, а, с другой, с температурной зависимостью констант поля анизотропии.

2. В пленках ЖИГ с ориентациями типа $\{ab0\}$ условия термостабильности частот МСВ, расположенных в нижней части диапазона СВЧ, могут быть реализованы в касательном намагничивающем поле.

3. Проведенные исследования позволяют решить проблему повышения термостабильности характеристик МСВ-устройств на основе свойств, присущих самим пленочным элементам, без введения в конструкцию дополнительных узлов.

Список литературы

1. Шагаев В.В. // ФТТ. – 2003. – Т. 45. №12. – С.2215.
2. Фетисов Ю.К. // ЖТФ. – 1987. – Т. 57. №12. – С.2393.
3. Бондаренко Г.Г., Шагаев В.В. // Перспективные материалы. – 2000. – № 5. – С.33.

TEMPERATURE CHARACTERISTICS OF MAGNETOSTATIC WAVES SPECTRA OF SINGLECRYSTAL FERRITE FILMS

G.G.Bondarenko, V.V.Shagaev

Research Institute of Advanced Materials and Technology of Moscow State Institute of Electronics and Mathematics (Technical University), Moscow, 115054, Malaya Pionerskaya st., 12, Russia, e-mail: niipmt@cea.ru

In this work the results of research of influence of crystallographic magnetic anisotropy of cubic ferrite films on temperature changes of a magnetostatic waves (MSWs) frequencies are presented. It is established, that essential factors of influence of anisotropy are orientation of a vector of magnetization concerning a crystal lattice and temperature dependence of constants of anisotropy field.

Conditions of thermal stability of MSWs frequencies in yttrium iron garnet films are investigated. It is shown, that in YIG films with orientations of type $\{ab0\}$ conditions of thermal stability of the MSWs located in the bottom part of a microwave range of frequencies, can be realized in tangent magnetic field.

Carried out researches allow to solve a problem of increase of thermal stability of characteristics of MSWs devices on the basis of the properties inherent in ferrite films, without introduction in a design of additional units.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР $\text{SiO}_2(\text{Si})$ МЕТОДОМ УПРАВЛЯЕМОГО РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

А.П.Бурмаков, В.А.Зайков, Е.В.Симолацер
Белгосуниверситет, пр. Независимости 4, 220050, г. Минск,
Тел: +375 17 2120880, E-mail: burmakov@bsu.by

Предлагается способ формирования наноразмерных структур на основе пересыщенных кремнием слоев SiO_2 контролируемого состава. Для формирования таких слоев применена технология управляемого реактивного магнетронного распыления. Рассмотрены результаты РОР и ПЭМ анализа состава структур. Обсуждается влияние термообработки на спектры катодолюминесценции этих структур.

Введение

Пересыщенные твердые сплавы используются для создания структур микро- и нанoeлектроники. В частности, значительный интерес представляют слои SiO_2 , со сверхстехиометрическими концентрациями кремния - $\text{SiO}_2(\text{Si})$.

В ряде научных центров ведется поиск перспективных материалов, совместимых с высоко развитой кремниевой технологией. В работах [1-3] был зафиксирован высокий выход фото- и электролюминесценции из слоев SiO_2 , содержащих квантовые точки кремния, что может быть использовано при создании оптических излучателей и оптоэлектронных интегральных схем.

В настоящей работе анализируются возможности метода реактивного магнетронного распыления для формирования наноразмерных структур на основе пересыщенных слоев $\text{SiO}_2(\text{Si})$, а также исследуются их свойства.

Эксперимент и результаты эксперимента

Формирование пересыщенных слоев $\text{SiO}_2(\text{Si})$ с изменяющимся по их толщине составом проводилось на вакуумной установке магнетронного распыления. Для проведения спектральных исследований плазмы в процессе нанесения структур и управления процессом формирования слоев заданного состава установка была оснащена автоматизированной системой измерения спектральных характеристик на базе малогабаритного монохроматора и контроллером расхода газов. Контроллер расхода газов автоматизированной системы позволял управлять натеканием кислорода в вакуумную камеру с помощью широтно-импульсного модулятора (ШИМ модулятора), сигнал с которого поступал на вибронагреватель. Управление поворотом дифракционной решетки монохроматора осуществлялось шаговым двигателем под управлением автоматизированной системы. С выхода монохроматора излучение через кварцевый световод попадает на фотодатчик, преобразующий оптический сигнал в электрический сигнал. Привязка длин волн к шагам шагового двигателя осуществлялась при помощи таблицы реперных точек. Для анализа спектров в диапазоне длин волн от 450 нм до 800 нм использовался фотоэлектронный умножитель марки ФЭУ 76, а для диапазона длин волн от 270 нм до 500 нм применялся фотодиод типа ФД 24К. Данные в цифровом формате передавались с контроллера на персональный компьютер через

стандартный последовательный интерфейс RS-232 для дальнейшей обработки.

Методические особенности реактивного магнетронного нанесения пленок изменяющегося по толщине состава описаны в [4-5]. Нанесение пленок проводилось при начальной комнатной температуре. Последующая термообработка структур проводилась в атмосфере азота в диапазоне температур от 700 °С до 1000 °С. Подложками служили кремниевые пластины с термически выращенным слоем SiO_2 . Перед нанесением структур, поверхность подложек подвергалась очистке ионным потоком аргона с энергией 1,5 кэВ.

Процесс формирования слоев $\text{SiO}_2\text{-SiO}_x\text{-SiO}_2$ (где $x < 2$) проводился в смеси газов Ar и O_2 . Среднее давление в вакуумной камере поддерживалось на постоянном уровне 0.3 Па. При распылении кремниевой мишени в газовой смеси аргон - кислород в спектре плазмы разряда наблюдаются атомные и ионные линии аргона с энергией возбуждения (13,5-15,2 эВ) и (19,0-21,4 эВ) соответственно. Кислород в спектре разряда присутствует в молекулярном виде относительно слабыми молекулярными полосами в области 305-310 нм, 527,5 нм, 559,8 нм и 597,3 нм, а также атомными линиями: 777,2; 777,4 и 777,5 нм. Кремний в спектре разряда представлен практически одной атомной линией 288,2 нм с энергией возбуждения 5,08 эВ.

Контроллер расхода газов автоматизированной системой, поддерживал заданное значение интенсивности спектральной линии кремния 288,2 нм, путем регулирования напуска кислорода с помощью вибронагревателя. Таким образом, в качестве параметра контроля (ПК) использовалась интенсивность спектральной линии кремния 288,2 нм. Нормировка ПК осуществлялась в диапазоне от 0 до 1000 отн.ед. При отсутствии напуска кислорода значение ПК устанавливалось равным максимальной величине этого диапазона - 1000 отн.ед.

Стехиометрический диоксид кремния получали в интервале величин ПК от 340 отн. ед. до 280 отн. ед. Скорость нанесения диоксида кремния равна 11,5 нм/с, для значения ПК равного 320 отн. ед.

На спектрограммах резерфордского обратного рассеяния (РОР) хорошо разделяются области кремния и кислорода (рис. 1). Из спектрограмм РОР было определено, что превышение атомарной концентрации кремния относительно

стехиометрической, в наносимых слоях SiO_x , изменялось от 7,5 ат. % для величины ПК равной 500 отн. ед. до 2 ат. % для значения ПК равного 380 отн. ед. Математическое моделирование спектров позволило определить суммарную толщину структуры и толщину отдельных слоев, а также превышение концентрации кремния в отдельных слоях. Сформированной трехслойной структуре: кремниевая подложка $-\text{SiO}_2-\text{SiO}_x-\text{SiO}_2-\text{SiO}_x-\text{SiO}_2-\text{SiO}_x-\text{SiO}_2$ соответствуют толщины слоев: 90 нм – 25 нм – 105 нм – 30 нм – 90 нм – 30 нм – 90 нм и соответствующее превышение атомарной концентрации кремния в нестехиометрических слоях SiO_x : 7,5 %, 4,0 %, 2,0 %.

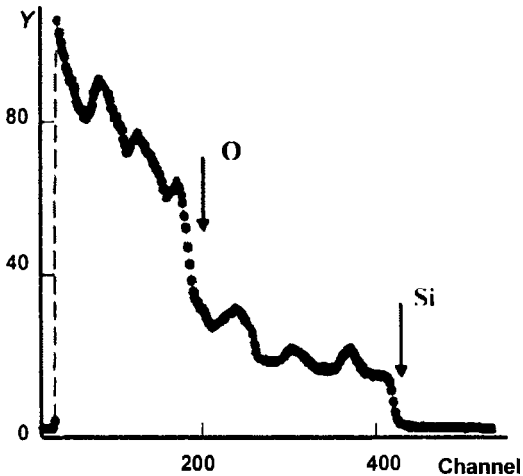


Рис. 1. Спектр POP трехслойной структуры: кремниевая подложка $-\text{SiO}_2-\text{SiO}_x-\text{SiO}_2-\text{SiO}_x-\text{SiO}_2-\text{SiO}_x-\text{SiO}_2$

С другой стороны, анализ микрофотографий, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), показал:

- трехслойной структуре: кремниевая подложка $-\text{SiO}_2-\text{SiO}_x-\text{SiO}_2-\text{SiO}_x-\text{SiO}_2-\text{SiO}_x-\text{SiO}_2$ соответствуют толщины слоев: 93 нм – 27 нм – 107 нм – 33 нм – 93 нм – 33 нм – 93 нм, что с хорошей точностью (порядка 4 %) совпадает с данными обратного резерфордского рассеяния;
- в разделительных слоях SiO_2 структур отчетливо видны тонкие перпендикулярные полоски, которые, вероятно, связаны с внутренними напряжениями в растущей пленке;
- выдержка в колоне микроскопа под электронным пучком в течение 30 мин приводит к их постепенному исчезновению, что можно объяснить нагревом в электронном луче и снятием внутренних напряжений в результате нагрева;
- отжиг при температуре 900 °С в течение 10 мин в атмосфере азота приводит к улучшению структуры SiO_2 (отсутствии тонких перпендикулярных полосок).

Спектры катодолюминесценции структур: $\text{SiO}_2-\text{SiO}_x-\text{SiO}_2-\text{SiO}_x-\text{SiO}_2-\text{SiO}_x-\text{SiO}_2$ были получены при возбуждении электронами с энергией 10 кэВ, сфокусированными на поверхности образцов в пятно диаметром 2 мм. Регистрация спектров катодолюминесценции проводилась с помощью

монохроматора МДР-23У, дифракционные решетки типа I и II, число штрихов на миллиметр – 1200. Спектры катодолюминесценции приведены на рис. 2. Рассмотрим основные особенности спектров катодолюминесценции:

- на спектрах катодолюминесценции не отожженного образца наблюдаются пять максимумов, соответствующие энергиям фотонов: 4,2 эВ, 3,1 эВ, 2,6 эВ, 2,2 эВ, и 1,85 эВ, из них наиболее интенсивными являются 1,85 эВ и 2,6 эВ;
- на спектрах катодолюминесценции отожженного образца ($T_{\text{отж}} = 1000$ °С) наблюдаются аналогичные пики, причем интенсивность пиков 4,2 эВ, 2,6 эВ, 2,2 эВ значительно уменьшилась, а интенсивность пика 1,88 эВ практически не изменилась. Пик с интенсивностью 3,1 эВ в отожженных образцах отсутствует.

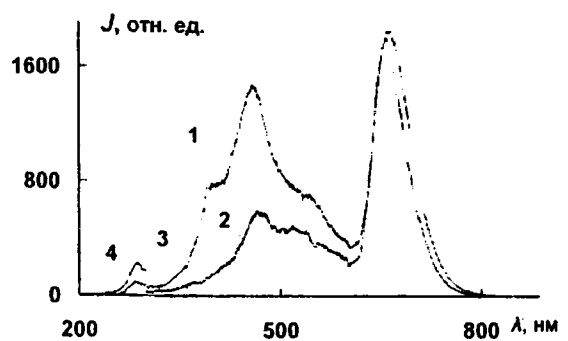


Рис. 2. Спектр катодолюминесценции. Кривые 1, 3 соответствуют образцу непосредственно после напыления; кривые 2, 4 соответствуют образцу, отожженному при $T_{\text{отж}} = 1000$ °С в течение времени - 20 минут. 1, 2 – дифракционная решетка II; 3, 4 – дифракционная решетка I.

Сравним полученные нами данные с результатами ряда авторов, приведенными в обзоре [1], где анализируются спектры фотолуминесценции образцов $\text{SiO}_2(\text{Si})$, полученных методом ионного легирования. На спектрах фотолуминесценции [1] всегда присутствуют два пика, которые обозначаются как UV-полоса (энергия фотонов - 4,3 эВ) и В-полоса (энергия фотонов - 2,6 эВ). Наличие этих пиков объясняется образованием квазимолекулярных центров люминесценции типа $\approx\text{Si}-\text{Si}\approx$ при отжиге в диапазоне температуры порядка 800 °С.

На полученных нами спектрах катодолюминесценции присутствуют аналогичные полосы, с практически теми же энергиями фотонов. Для отожженного образца интенсивность В-полосы значительно уменьшается, что объясняется преципитацией квазимолекулярных центров в кремниевые кластеры в матрице диоксида SiO_2 . Однако на спектрах катодолюминесценции наблюдаются дополнительные пики 3,1 эВ и 2,2 эВ, которые отсутствуют в спектрах фотолуминесценции образцов $\text{SiO}_2(\text{Si})$, полученных методом ионного легирования.

Фотолуминесценция в красной области (энергия фотонов 1,7-1,9 эВ) объясняется излучением наноразмерных кремниевых кластеров. Причем рост среднего размера кластеров от 2 до 6 нм

приводит к уменьшению максимума интенсивности и уширению полосы фотолюминесценции [1]. При температурах отжига до 800 °С, фотолюминесценция в красной области спектра - слабая и только после отжига при температурах 1000 °С и выше интенсивность фотолюминесценции имплантированных образцов резко увеличивается.

Для образцов, полученных реактивным магнетронным распылением, красная полоса катодолюминесценции (энергия фотонов 1,85-1,88 эВ) является наиболее интенсивной. Однако сравнение температурного поведения данной полосы показывает, что увеличение температуры отжига до 1000 °С практически не приводит к увеличению интенсивности катодолюминесценции образцов, что может свидетельствовать о разной природе люминесценции в красной области для образцов, полученных методом ионной имплантации и реактивным магнетронным распылением.

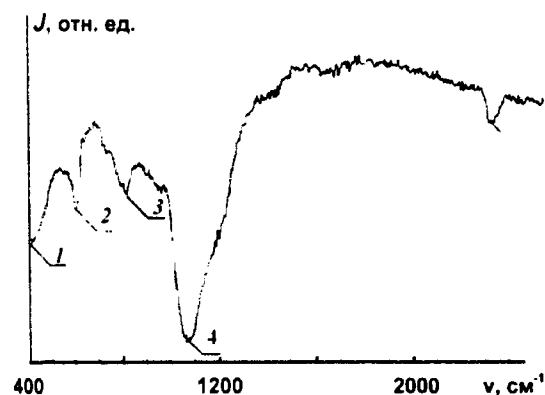


Рис. 3. ИК-спектр поглощения структуры: кремниевая подложка $\text{SiO}_2\text{-SiO}_x\text{-SiO}_2\text{-SiO}_x\text{-SiO}_2\text{-SiO}_x\text{-SiO}_2$

Структурные свойства тонких пленок $\text{SiO}_2(\text{Si})$, полученных реактивным магнетронным распылением, исследовались методами инфракрасной спектроскопии [6]. Полученные нами ИК-спектры поглощения (рис. 3) имеют ряд особенностей, отличающих их от типичных спектров SiO_2 .

Известно, что типичный спектр SiO_2 имеет три характерные полосы поглощения, обусловленные колебаниями атома кислорода в связи Si-O-Si: валентными с частотой 1070 см^{-1} , деформационными 800 см^{-1} и колебаниями качания 450 см^{-1} .

Нарушение порядка в структуре вещества изменяет межмолекулярное взаимодействие, что приводит к изменению положения и интенсивности линий поглощения. В нашем случае, кроме трех характерных полос поглощения (соответственно пики 4, 3, 1 на рис. 3), появилась дополнительная полоса 600 см^{-1} (пик 2, рис. 3) и смещение полосы колебания качания к 400 см^{-1} (пик 1, рис. 3). Можно предположить, что появление полосы 600 см^{-1} связано с колебаниями в связи Si-Si, в сверхстехиометрических, пересыщенных слоях $\text{SiO}_2(\text{Si})$, что свидетельствует об образовании преципитатов Si матрице SiO_2 .

Авторы выражают благодарность доценту П.И. Гайдуку за проведение РОР и ПЭМ исследований представленных образцов и Н.М. Казюцицу за измерение спектров катодолюминесценции.

Заключение

Метод управляемого реактивного магнетронного нанесения структур типа $\text{SiO}_2\text{-SiO}_x\text{-SiO}_2$ дает возможность управлять составом нестехиометрического слоя SiO_x , где $x < 2$. Таким образом, использование магнетронного распыления и температурного отжига позволяет создавать наноразмерные структуры на основе пересыщенных слоёв $\text{SiO}_2(\text{Si})$ контролируемого состава. Полученные структуры характеризуются значительной интенсивностью катодолюминесценции в красной области.

Список литературы

1. Rebohle L., von Borany J., Frob H., Skorupa W. // Applied Physics B. -2000. -V. 71. -P. 131.
2. Shimizu-Iwayama T., Ohshima M., Niimi T., Nakao S., Saitoh K., Fujita T., Itoh N. // Phys. Condens. Matter - 1993. -V. 5. -P. 375.
3. Atwater H.A., Shcheglov K.V., Wong S.S., Vahala K.J., Flagan R.C., Brongersma M.L., Polman A. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. -1994. -V. 316. -P. 409.
4. Бурмаков А.П., Зайков В.А., Лабуда А.А., Чёрный В.Е. // Журнал прикладной спектроскопии. - 1996. - № 6. -С. 1049.
5. Бурмаков А.П., Игнатенко И.И., Коротков К.В., Чёрный В.Е. // Физика и химия обработки материалов. - 2000. - № 4. - С. 71.
6. Boyd I. W., Wilson J.I.B. // J. Appl. Phys. -1982.-V.53-P.4166.

FORMATION OF NANOSCALE $\text{SiO}_2(\text{Si})$ STRUCTURES BY THE CONTROL REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING METHOD

A. Burmakov, V. Zaikov, E. Simolatser
Belarus State University, 4 F. Independence Ave., Minsk 220050, Belarus,
Phone: +375 17 2120880, E-mail: burmakov@bsu.by

The method of formation nanoscale structures based on $\text{SiO}_2\text{-SiO}_x\text{-SiO}_2$ coating by creating oversaturated $\text{SiO}_2(\text{Si})$ layer (the result of thermal annealing) is suggested. The technology of control reactive magnetron sputtering is used for the fabrication of such coating. The results of RBS and TEM analysis of $\text{SiO}_2(\text{Si})$ structures are considered. The influence of thermal annealing on cathodoluminescence spectrum of deposited $\text{SiO}_2(\text{Si})$ structures is discussed.

МЕТАЛЛИЗАЦИЯ КЕРАМИКИ МАГНЕТРОННО-ОСАЖДЕННЫМИ ПЛЕНКАМИ ОКСИДА ТИТАНА ИЗМЕНЯЮЩЕГОСЯ СОСТАВА

А.П.Бурмаков, В.Н.Кулешов, В.А.Зайков
Белгосуниверситет, пр. Ф. Скорины 4, 220050, г. Минск,
Тел: +375 17 2120880, E-mail: burmakov@bsu.by

Предлагается способ металлизации керамики путем создания переходного слоя с плавно изменяющимся составом от стехиометрического оксида титана TiO_2 до чистого титана. Для формирования такого слоя применена технология управляемого реактивного магнетронного распыления. Рассмотрены результаты Оже-спектрального анализа состава структур $Ti-TiO_x-TiO_2$ - подложка. Обсуждается влияние термообработки на профили распределения концентрации элементов в этих структурах, а также на их электрофизические свойства (поверхностное сопротивление, адгезия).

Введение

Большое число применений керамики требует формирования на ее поверхности металлических слоев. Структуры керамика-металл находят применение в электротехнике и силовой электронике при изготовлении приборов и электронных компонент, таких как керамические конденсаторы, гибридные ИС, микросборки и другие изделия, в изготовлении которых применяется гибридно-пленочная технология. Первичная металлизация поверхности керамики производится, как правило, вакуумным напылением с последующим гальваническим формированием проводящих структур. Качество и надежность соединения металла с керамикой во многих случаях являются неудовлетворительным из-за разнородности природы межатомных связей двух материалов. С целью снижения механических напряжений границы раздела и увеличения адгезии металлов на керамике предложено модифицировать поверхность керамики путем имплантации атомов металлов [1], что приводит к появлению металлородных связей. Другой подход [2] связан с использованием ионного перемешивания нанесенной на поверхность керамики металлической пленки. Указанные технологии позволяют получить переходной слой толщиной от 30 до 80 нм и улучшить электромеханические свойства границы раздела в широком диапазоне рабочих температур. В данной работе предлагается способ металлизации керамики путем создания относительно толстого переходного слоя с плавно изменяющимся составом от стехиометрического оксида титана TiO_2 до чистого титана. Для формирования такого слоя предлагается технология управляемого реактивного магнетронного распыления.

Основная часть

Осаждение пленок с изменяющимся по их толщине составом проводилось на вакуумной установке магнетронного распыления, которая была оснащена контроллером расхода газов [3]. В качестве подложек использовались: ситалл, алюмооксид, кремний и стекло. Подложкодержатель обеспечивал возможность нанесения пленок как на подложки при комнатной начальной температуре, так и при температуре до $700^\circ C$ с последующей термообработкой покрытия. Перед нанесением покрытия поверхность подложки подвергалась очистке ионным потоком аргона энергией 1,5 кэВ.

Основная методическая особенность формирования пленок изменяющегося по их толщине состава заключалась в следующем.

С помощью контроллера расхода газов магнетронный распылитель выводится на режим осаждения стехиометрического оксида титана TiO_2 путем задания величины сигнала оптического датчика, который выделяет из эмиссионного спектра разряда группу рядом расположенных интенсивных атомных линий титана. При осаждении TiO_2 на диэлектрические подложки с начальной комнатной температурой величина этого сигнала составляет 0,33 от его максимального значения, получаемого при осаждении чистого титана. Поскольку сигнал оптического датчика пропорционален потоку атомов титана на подложку, то, изменяя величину этого сигнала, можно осадить пленки с составом TiO_x , где x может лежать в интервале от 2 до 0. Задаваемая временная зависимость сигнала оптического датчика может быть произвольной формы, но не имеющей резких скачков. Наличие обратной связи между оптическим датчиком и натекателем кислорода позволяет поддерживать необходимый для осаждения пленки расход кислорода.

Один из вариантов временного изменения некоторых характеристик процесса при реализации указанной методики создания переходного слоя с плавно изменяющимся составом от TiO_2 до Ti представлен на рис. 1. Здесь t – время осаждения пленки ($t = 0$ соответствует введению подложкодержателя на позицию осаждения), линия 1 – задаваемый с помощью контроллера сигнал оптического датчика (поток атомов титана на подложку). Кривая 2 показывает динамику изменения концентрации атомарного кислорода в разрядной камере, полученную путем регистрации интенсивности спектральной линии $O I 777.3$ нм. Ход кривых 1 и 2 на стадии нанесения пленки изменяющегося состава ($0,5 < t < 6$ мин) свидетельствует о плавном изменении соотношения кислорода и титана в осаждаемом потоке. Кривая 3 показывает изменение расхода кислорода, величина которого управляется контроллером. Такой характер поведения расхода кислорода согласуется с известными представлениями о физических процессах в системе распыляемая мишень-плазма-подложка [4] для случаев, когда скорость откати реактивного газа превышает скорость его поглощения растущей пленкой не более чем на порядок.

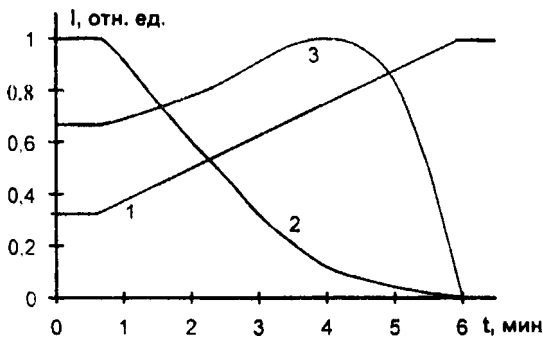


Рис. 1. Зависимость сигнала оптического датчика (1), интенсивности атомной линии кислорода $O\text{I } 777,3 \text{ нм}$ (2) и расхода кислорода (3) от времени осаждения пленки.

Физика процессов магнетронного разряда в реактивных газах накладывает ограничение на минимальное время осаждения переходного слоя оксид-металл, т.е. на минимальную его толщину. Это время зависит от распыляемого материала, рода реактивного газа и мощности разряда. В нашем случае оно составляет порядка 10 с при мощности разряда около 2 кВт, что дает для минимальной толщины переходного слоя порядка 15 нм. Максимальная толщина переходного слоя ограничена лишь разумной длительностью процесса осаждения.

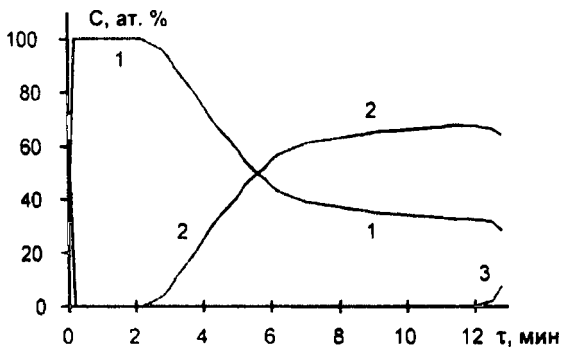


Рис. 2. Зависимость концентрации титана (1), кислорода (2) и кремния (3) от времени травления пленки ионами аргона.

На рис. 2 представлены результаты анализа состава пленки, нанесенной на полированную поверхность ситалла в соответствии с временной диаграммой рисунка 1. Для анализа использован метод электронной Оже-спектроскопии. Пленка носилась при мощности магнетронного разряда 1,8 кВт и начальной температуре поверхности подложки 20°C . Время осаждения – 7,5 мин. Для $t > 6$ мин осаждался титан. Конечная температура подложки 140°C . Расстояние подложки от катода магнетрона – 6 см. Толщина слоев Ti и TiO_2 соответственно равна 0,2 и 0,06 мкм. Толщина слоя переменного состава TiO_x около 0,5 мкм. Указанные оценки толщины получены по предварительно определенной скорости осаждения пленок TiO_x при $x = 0, 1$ и 2. Рис. 2 четко показывает наличие между металлической пленкой и подложкой относительно толстого слоя с плавно изменяющимся составом. Моментам времени $t > 12$ мин соответствует травление подложки. Оже-спектр для $t = 12,5$ мин (граница раздела TiO_2 -ситалл) показы-

вает наличие характерных для подложки элементов: O, Si, Ca, Al, Mg, Ti, и Ar. Аргон присутствует также и по всей толщине нанесенной пленки, что связано с его использованием в качестве рабочего газа как на стадии ионной очистки, так и на стадии осаждения пленки.

Осажденные на подложку из стекла пленки обладают своеобразным оптическим свойством. Коэффициент отражения в видимой области спектра со стороны подложки слабо зависит от длины волны и соответствует сильному поглощению света в структуре $\text{TiO}_2\text{-TiO}_x\text{-Ti}$.

Существенно меняется картина распределения элементов в пленках, подвергнутых термообработке. На рис. 3 показаны результаты Оже-анализа пленки, нанесенной на ситалл в соответствии с временной диаграммой рисунка 1 при комнатной начальной температуре подложки и последующей термообработке при температуре 650°C в течение 20 мин.

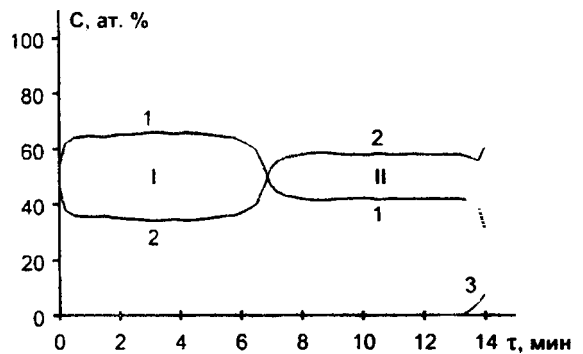


Рис. 3. Зависимость концентрации титана (1), кислорода (2) и кремния (3) от времени травления пленки, подвергнутой термообработке.

Видно, что в пленке образовались две области (I и II) с почти равномерными профилями концентрации, а переходная область между ними уменьшилась почти в 4 раза. Толщины области I и переходной области увеличиваются в случае начальной температуры подложки 650°C (время травления этих областей увеличивается в 1,6 раза), а концентрация кислорода в области II снижается на 5 – 8 %.

Различие профилей рис.2 и рис. 3 может быть связано с перераспределением концентраций как за счет химического взаимодействия поверхностной пленки титана и кислорода, находящегося в нанесенной пленке, так и за счет диффундирующего из подложки кислорода в результате обменных реакций типа $\text{Ti} + \text{MeO} = \text{Me} + \text{Ti}_x\text{O}_y$. По данным [5] обменные реакции термодинамически выгодны при взаимодействии Ti с SiO_2 и MgO , которые входят в состав ситалла.

Влияние кислорода остаточной атмосферы на изменение профилей концентрации незначительно, т.к. термообработка проводилась в атмосфере Ar при давлении 0,3 Па с магниторазрядной откачкой. Об этом свидетельствуют результаты Оже-спектроскопии аналогичных покрытий с нанесенной на слой Ti пленкой Ni такой же толщины и отожженных в тех же условиях (рис. 4). Пленка Ni служила для целей пайки к нанесенной структуре. Термообработка структуры $\text{Ni-Ti-TiO}_x\text{-TiO}_2$

ситалл привела к диффузионному размытию слоев Ni и Ti между собой и значительному снижению концентрации кислорода в слое, соответствующем области I рис. 3.

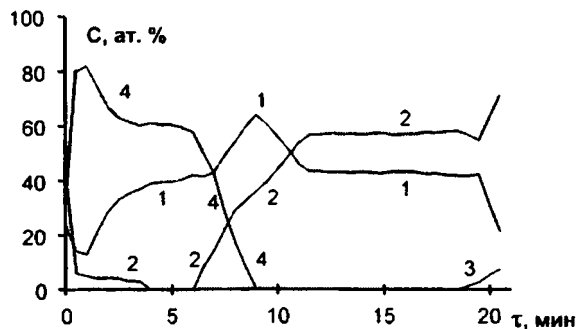


Рис. 4. Зависимость концентрации титана (1), кислорода (2), кремния (3) и никеля (4) от времени травления пленки

Результаты Оже-спектроскопии отожженных структур $Ti-TiO_x-TiO_2$, нанесенных на ситалловую, алюмооксидную и кремниевую подложки, позволяют сравнить роль кислорода пленки и подложки на изменение профилей концентрации. Установлено, что для этих подложек профили распределения концентрации качественно не меняются. Однако, для оксидсодержащих подложек толщина области I в 1,5 раза больше по сравнению с Si-подложкой, а различие концентраций кислорода и титана в области II уменьшается. Это указывает на определяющую роль кислорода пленки на изменение профилей при термообработке.

Измерения поверхностного сопротивления покрытий показали, что термообработка структур $Ti-TiO_x-TiO_2$ -ситалл и Ti-ситалл, несмотря на существенное изменение профилей концентраций, не приводит к росту поверхностного сопротивления.

Различие лежит в пределах разброса сопротивления по поверхности структуры. Тип проводимости остается металлическим при поверхностном сопротивлении 2 – 4 Ом/.

Адгезионная прочность покрытий сравнивалась методом скрайбирования по величине критической нагрузки на иглу, при которой пленка удалялась с поверхности. Удаление пленки наблюдалось только для пленок Ti и Ni-Ti, а также для структур $Ti-TiO_x-TiO_2-Si$, которые были нанесены на холодные подложки. Для пленок изменяющегося состава адгезия находилась на уровне когезионной прочности подложек независимо от того, проводилась или не термообработка.

Заключение

Для целей металлизации керамики получены пленочные структуры с плавно изменяющимся по толщине составом от стехиометрического оксида титана до титана, обладающие высокой адгезионной прочностью. Установлено сильное влияние термообработки на профили распределения элементов в таких структурах.

Список литературы

1. Samandi M., Gudze M., Evans P. // Nuclear Instruments in Physics Research B. – 1997. – V. 127/128. – P.669.
2. Senkara J., Kozłowski M., Komarov F., Czopik A. // Elektronika. – 1999. – № 11. – P.11.
3. Бурмаков А.П., Игнатенко И.И., Коротков К.В., Чёрный В.Е. // Физика и химия обработки материалов. – 2000. – № 4. – С.71.
4. Бурмаков А.П., Зайков В.А., Лабуда А.А., Чёрный В.Е. // Журнал прикладной спектроскопии. – 1996. – № 6. С.1049.
5. Метелкин И.И., Павлова М.А., Поздеева Н.В. Сварка керамики с металлами. – М.: Металлургия, 1977. – 160 с.

CERAMIC METALLIZATION BY MAGNETRON SPUTTERED TITANIUM OXIDE LAYERS OF VARIABLE COMPOSITION

A.Burmakov, V.Kuliashou, V.Zaikov
Belarus State University, 4 F. Scariny Ave., Minsk 220050, Belarus,
Phone: +375 17 2120880, E-mail: burmakov@bsu.by

Ceramic metallization by magnetron sputtered titanium oxide layers by means of creating of the transitional layer with the gradual changing of composition is proposed. The chemical formula of composition is changed from TiO_2 to the pure Ti. The technology of the controlled reactive magnetron sputtering has been used for forming such layer. The results of the Auger-spectral analysis of the $Ti-TiO_x-TiO_2$ – substrate structures were considered. The influence of the thermal annealing on the elements concentration allocation profiles in these structures as well as on its electrical and physical properties (surface resistance, adhesion) is discussed.

НАНЕСЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК НИТРИДА АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

С.М. Завадский, Д.А. Голосов, И.В. Свадковский, Д.А. Котов

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013, Беларусь, г. Минск, ул. Бровки, 6, тел: +375-017- 2-39-84-14,
e-mail: szavad@mail.ru

Проведены исследования процесса реактивного магнетронного распыления Al в среде Ar/N₂ рабочих газов. Установлено, что при высоковакуумном режиме работы магнетронной распылительной системы и высоких скоростях откачки в режиме стабилизации мощности разряда магнетрона напряжение разряда однозначно зависит от содержания реактивного газа в камере, т.е. отсутствует гистерезис характеристик, характерный для процессов реактивного распыления. Определены зависимости дисперсии коэффициента преломления и поглощения, микротвердости нанесенных слоев от процентного содержания N₂ в среде рабочих газов. Установлено, что методом реактивного магнетронного распыления возможно воспроизводимое нанесение слоев нитрида алюминия с коэффициентом преломления 2.25 – 2.4, коэффициентом поглощения 10⁻³ и твердостью свыше 20 ГПа. При этом необходимое содержание азота в смеси рабочих газов Ar/N₂ должно составлять порядка 40 %. Данные слои могут быть использованы в качестве оптических покрытий.

Введение

Тонкие пленки нитрида алюминия (AlN) привлекают внимание как перспективный конструкционный материал для различных отраслей новой техники. Обладая высокой химической и термической (до 1500 К) стойкостью, большой шириной запрещенной зоны (6.2 эВ), высоким пробивным напряжением (10⁹ В/см) [1], нитрид алюминия может найти применение в качестве электроизоляционного и защитного покрытия. Нитрид алюминия прозрачен в видимой и ближней ИК-областях спектра [1], имеет высокие показатели преломления ($n \approx 2.1$), теплопроводность (2.0 Вт/см×К), скорость распространения звука (6.2×10³ м/с) и коэффициент электромеханической связи ($K^2 \approx 1\%$) [2] и, таким образом, может быть использован в устройствах опто- и акустоэлектроники. Практическое применение тонкопленочных слоев AlN сдерживается сложностью воспроизводимого нанесения пленок с заданными характеристиками, поскольку оптические, электрические и трибологические характеристики имеют сильную зависимость от стехиометрии и структуры нанесенных слоев.

Перспективным методом формирования тонкопленочных диэлектрических слоев нитридов является реактивное магнетронное распыление, поскольку при сохранении своих основных преимуществ (высокие скорости нанесения, низкая температура подложки, простота аппаратуры и др.) позволяет получать пленки различной стехиометрии.

В этой связи представляется перспективным исследование как свойств тонкопленочных слоев нитрида алюминия, так и процессов его получения, что и является целью данной работы.

Схема проведения экспериментов

Схема экспериментальной установки для нанесения слоев AlN методом реактивного магнетронного распыления приведена на рис.1. Установка выполнена на базе вакуумного поста ВУ-2МП. Камера вакуумной установки была оборудована магнетронной распылительной системой (МРС) и ионным источником на основе ускорителя с анодным слоем (ИИ). Особенностью используемой МРС является пониженное до уровня

0.03 Па предельное рабочее давление, что достигнуто за счет использования магнитной системы с двумя источниками поля и оптимизации конфигурации силовых линий над поверхностью мишени [3 - 5]. При этом возможна работа МРС при небольших (до 50 мл/мин) расходах рабочего газа.

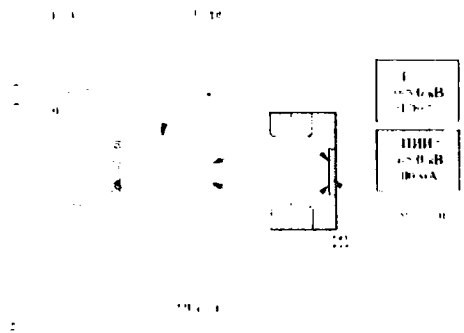


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для нанесения слоев AlN методом реактивного магнетронного распыления: ИИ – ионный источник; МРС – магнетронная распылительная система; БП – блок питания; РРГ – регулятор расхода газа

Распыление мишени Al (99.995 %) Ø 160 мм и толщиной 8 мм осуществлялось в среде Ar с различным содержанием реактивного газа (N₂). Для поддержания заданного расхода газов использовались автоматические регуляторы расхода газа РРГ-1. Содержание N₂ в смеси рабочих Ar/N₂ газов изменялось от 0 до 40 %.

В качестве подложек использовались Si (100), оптическое стекло, ситалл, полированная нержавеющая сталь 12Х18Н10Т. Подложки закреплялись при помощи держателей на подложкодержателе карусельного типа, и могли поочередно подводиться к зоне нанесения. Перед напылением производилась очистка подложек ионным пучком, генерируемым ионным источником на основе ускорителя с анодным слоем. Для этого камера вакуумной установки откачивалась до остаточного давления 10⁻³ Па. В источник подавался Ar до рабочего давления 2.0×10⁻² Па. Время очистки,

энергия ионов и ток разряда во всех экспериментах были постоянными и составляли соответственно 3 мин, 700 эВ, 40 мА.

Для питания MPC использовался источник питания мощностью 1.5 кВт с возможностью работы в режимах стабилизации тока или мощности. Для устранения неустойчивости магнетронного разряда в момент возникновения дугового разряда на поверхности мишени источник питания был оборудован системой дугогашения, которая позволяла в момент резкого увеличения тока разрывать цепь нагрузки на время порядка 10 мс.

Оптические характеристики нанесенных слоев AlN (показатель преломления n , коэффициент поглощения k) на длине волны 0.63 мкм были определены методом эллипсометрии на эллипсометре ЛЭФ-3М-1 при угле падения луча 65° к нормали. Дисперсия показателя преломления и коэффициент поглощения в диапазоне длин волн 245 – 1650 нм были определены с помощью автоматического эллипсометра Spectroscopic Ellipsometers M2000UI при угле падения луча 75° к нормали. Значения твердости слоев по Кнупу получены с помощью микротвердомера *Leika VMHT Mot.* Измерения проводились при нагрузке индентора 10 г и времени сохранения нагрузки 10 с.

Результаты и обсуждение

Получены зависимости напряжения разряда MPC от скорости натекания реактивного газа N_2 при распылении Al мишени в режиме стабилизации мощности разряда ($P_{const} = 1.2$ кВт). При этом поток Ag в камеру оставался постоянным $q_{Ar} = 35$ мл/мин. Общее давление в камере составляло порядка 0.06 Па. Установлено, что при высоковакуумном режиме работы MPC и высоких скоростях откачки в режиме стабилизации мощности разряда MPC напряжение разряда однозначно зависит от содержания реактивного газа в камере (рис. 2), т.е. отсутствует гистерезис характеристик, характерный для процессов реактивного распыления, что позволяет контролировать процесс реактивного распыления путем изменения расхода реактивного газа при стабилизации напряжения разряда.

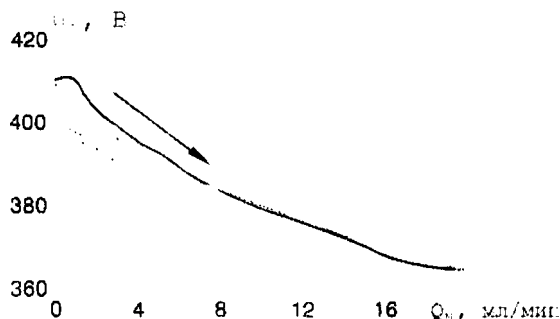


Рис. 2. Зависимость напряжения разряда от скорости натекания N_2 при нанесении нитрида алюминия методом реактивного магнетронного распыления в режиме стабилизации мощности разряда

Пленки AlN наносились до толщины 0.2 – 1.2 мкм со средней скоростью нанесения 0.8 нм/с. На

рис. 3 представлена зависимость твердости по Кнупу слоев нитрида алюминия нанесенных методом реактивного магнетронного распыления от содержания N_2 в смеси рабочих газов Ag/ N_2 . Слои получены при следующих параметрах процесса: $U_t = 430$ В, $P_t = 1.0$ кВт, $p = 0.06$ Па, $q_{Ar} = 35$ мл/мин, расстояние мишень – подложка 10.5 см. Пленки нанесены в режиме стабилизации мощности разряда. Твердость слоев AlN достигала 20 ГПа, причем максимальная твердость слоев соответствовала стехиометрическому или близко к стехиометрическому составам.

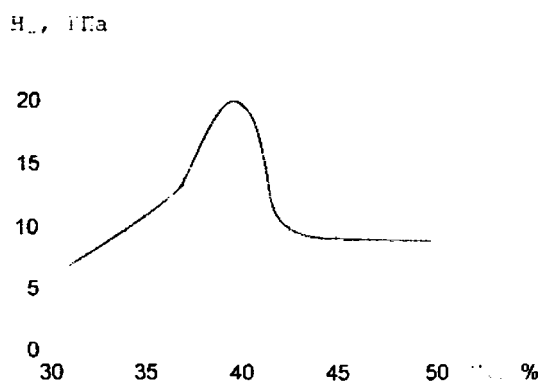


Рис. 3. Зависимость твердости по Кнупу слоев AlN нанесенных методом реактивного магнетронного распыления от содержания N_2 в смеси рабочих газов Ag/ N_2

На рис. 4 представлена дисперсия показателя преломления слоев AlN, полученных методом реактивного магнетронного распыления при различном потоке реактивного газа N_2 : а – 10 мл/мин, б – 12 мл/мин, в – 16 мл/мин, г – 17 мл/мин, д – 18 мл/мин. Слои нанесены в режиме стабилизации мощности разряда $P_t = 0.9$ кВт ($I_t = 2.2$ А) и расстоянии мишень – подложка 11 см, поток Ag 33 мл/мин, $p = 0.06$ Па. Время осаждения $t = 10$ мин.

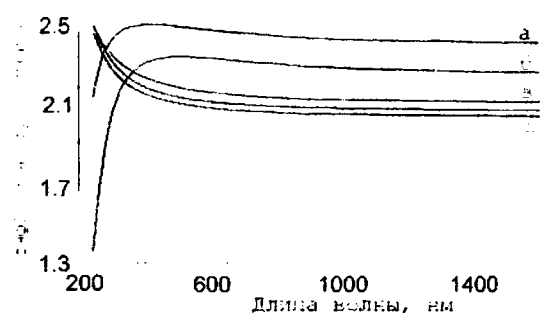


Рис. 4. Дисперсия показателя преломления слоев нитрида алюминия, полученных методом реактивного магнетронного распыления при различном потоке реактивного газа N_2 : а – 10 мл/мин, б – 12 мл/мин, в – 16 мл/мин, г – 17 мл/мин, д – 18 мл/мин

Как видно в пленках с недостатком азота показатель преломления достигал значения 2.5. Однако эти пленки имели высокий коэффициент поглощения от 0.1 до 1.0 (см. рис. 5). При длинах волн менее 300 нм (ближняя УФ область) коэффициент преломления резко уменьшался. Такое поведение не отмечено для пленок нитрида алю-

миния близких к стехиометрическим (рис. 4 в, г, д). Показатель преломления таких пленок монотонно уменьшается с увеличением длины волны. Близкие к стехиометрическим пленки имели показатель преломления в диапазоне длин волн 600 – 1600 нм около 2.1. Показатель преломления незначительно уменьшался с увеличением потока реактивного газа. Совершенно другое поведение отмечено для коэффициента поглощения. Коэффициент поглощения уменьшался резко при увеличении потока азота.

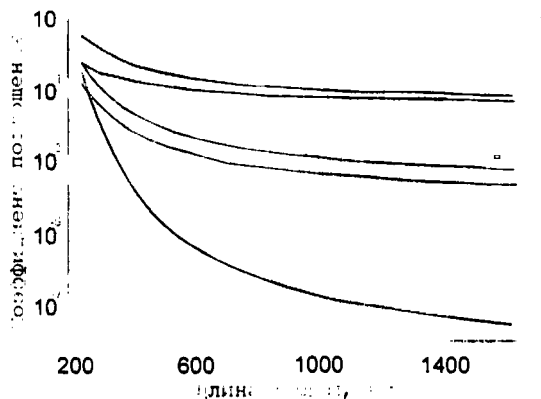


Рис. 5. Дисперсия коэффициента поглощения слоев нитрида алюминия, полученных методом реактивного магнетронного распыления при различном потоке реактивного газа N_2 : а – 10 мл/мин, б – 12 мл/мин, в – 16 мл/мин, г – 17 мл/мин, д – 18 мл/мин

На рис. 6 представлены зависимости показателя преломления и коэффициента поглощения на длине волны 0.63 мкм от потока реактивного газа (N_2) при реактивном магнетронном нанесении AlN. Близкие к стехиометрическим пленки получены при потоке азота в камеру более 20 мл/мин (более 35 %). При этом коэффициент преломления слоев достигал значения 2.4. Коэффициент поглощения пленок резко снижался при потоке азота более 16.0 мл/мин (30 %). Получены образцы пленок нитрида алюминия с коэффициентом поглощения меньше 10^{-3} . Однако такие пленки имели большие внутренние напряжения и при превышении критической толщины слоев порядка 400 – 500 нм происходило частичное отслаивание пленки после взаимодействия покрытия с атмосферным воздухом.

DEPOSITION OF ALUMINUM NITRIDE THIN FILMS BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING

Sergey Zavadski, Dmitriy Golosov, Igor Svadkovski, Dmitry Kotov

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6, P. Brovka, Minsk, 220013, Belarus,
phone: +375-017-2-39-80-79, e-mail: szavad@mail.ru

The reactive magnetron sputtering of Al in Ar/ N_2 mixture working gases was investigated. At low-pressure operation of magnetron sputtering system and high pumping rate the potential of discharge has direct dependents on reactive gas concentration, i.e. the hysteresis effect was absent. The dependents of the refractive index dispersion, extinction coefficients dispersion, hardness of deposited films on the N_2 concentration was determined. Reproducible deposition of aluminum nitride thin films with refractive index 2.25 – 2.4, extinction coefficient 10^{-3} and hardness over 20 GPa by reactive magnetron sputtering method it is possible. At that necessary nitrogen concentration in Ar/ N_2 working gases mixture must be about 40 %. These films may be used as optical coatings.

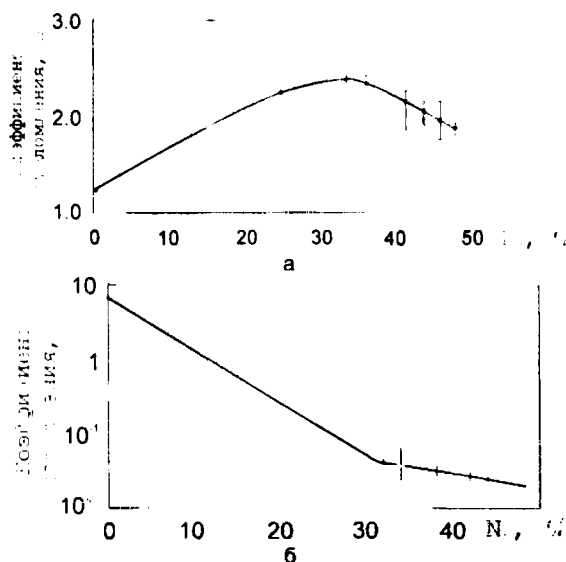


Рис. 6. Зависимости показателя преломления (а) и коэффициента поглощения (б) пленок AlN от содержания N_2 в смеси рабочих газов Ar/ N_2

Заключение

Таким образом, методом реактивного магнетронного распыления возможно воспроизводимое нанесение слоев нитрида алюминия с коэффициентом преломления 2.25 – 2.4, коэффициентом поглощения 10^{-3} и твердостью свыше 20 ГПа. При этом необходимое содержание азота в смеси рабочих газов Ar/ N_2 должно составлять порядка 40 %. Данные слои могут быть использованы в качестве оптических покрытий.

Список литературы

1. Joo H.Y., Kim H.J., Kim S.Y. // Thin Solid Films. -2000. -N 368. - P.67.
2. Jones D.J., French R.H., Mullejans H., Loughin S. // J. Mater. Res. - 1999. - Vol. 14. - N. 14.
3. Svadkovski I.V., Golosov D.A., Zavatskiy S.M. // Vacuum. - 2002. - Vol. 68. - № 4. - P.283.
4. Голосов Д.А., Сवादковский И.В., Завадский С.М. // Электронная обработка материалов.- 2002.- №6.- С. 66.
5. Голосов Д.А., Сवादковский И.В., Завадский С.М. // Материалы 6-ой междунар. конфер. по модификации материалов пучками частиц и плазменными потоками.- Томск, 2002.- С.148.

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ КОНТАКТОВ, НАНОСИМЫЕ МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ ОДНОПУЧКОВОГО ДИНАМИЧЕСКОГО ИОННОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

Ч.Карват, А.Вдовяк, Ч.Козак, М.Коласик

Люблинский технический университет, Люблин, Польша

В работе представлены электрические свойства покрытий, нанесенных модифицированным методом динамического ионного перемешивания.

Введение

Контакты электрических аппаратов средней мощности переменного тока ($U_n = 250\text{В}$, $1\text{А} < I_n \leq 20\text{А}$) зачастую определяют надежность и длительность эксплуатации электроприборов [1]. Для изготовления контактов используют медь или ее сплавы. Для улучшения качества контактов на их поверхности часто наносят защитные покрытия. Наиболее широко используемым типом покрытий является гальваническое нанесение серебра. В некоторых случаях применяют также серебряные накладки. Одним из основных факторов, приводящим к деградации поверхности контактов, является электрическая дуга. К сожалению, серебро, надежно защищающее контакты от коррозии, обладает низкой дугостойкостью [2]. Кроме того, серебряные гальванические покрытия могут обладать низкой адгезией и наличием пор, что приводит к ускорению деградации таких покрытий. Нами установлено [3], что после 1000 переключений на поверхности остается около 10% гальванического покрытия серебра. Поэтому целесообразным является поиск материалов покрытий и способов их нанесения увеличивающих устойчивость контактов прежде всего на факторы, приводящие к их деградации во время эксплуатации.

Методика экспериментов

Одним из новых способов нанесения покрытий является метод однопучкового динамического ионного перемешивания [4]. Основой этого метода является источник наносимого материала, выполненный из тонкой пластины в форме усеченного конуса. Большое основание конуса обращено в сторону источника ионов, которые выбивают атомы наносимого вещества с внутренней его поверхности. В наших предыдущих работах детали, на которые наносились покрытия, помещались в узком основании конуса [4, 5]. Для исключения ионного распыления образующегося покрытия на оси конуса в месте его широкого основания могла быть размещена заслонка с диаметром, равным диаметру меньшего основания, что увеличивало толщину покрытия [6].

Нами были выполнены измерения углового распределения атомов выбитых из малого элемента поверхности конуса размерами 3×3 мм (рис. 1).

Как видно из рис. 1, максимум распределения направлен почти перпендикулярно распыляемой поверхности. Поэтому в сторону большого основания вылетает значительно большее количество атомов, чем в сторону меньшего основания, где

мы ранее размещали обрабатываемые контакты. Поэтому мы видоизменили держатель образцов и место его расположения (рис. 2).

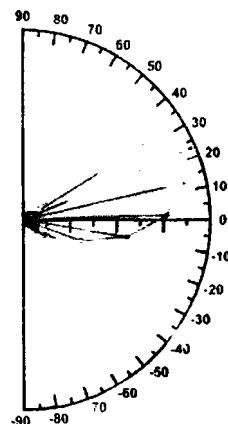


Рис. 1. Угловое распределение атомов W распыленных с пластины размерами 3×3 мм², установленной под углом 75° к пучку ионов Ar^+ с энергией 70 кэВ.

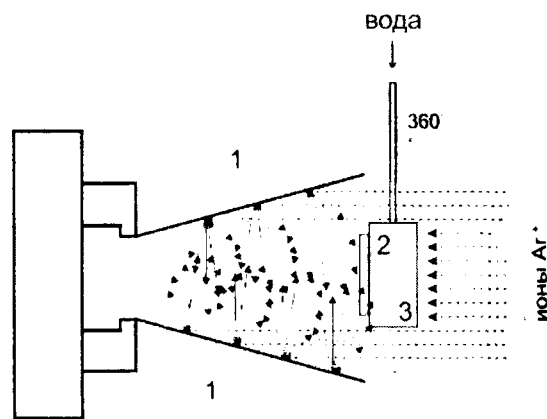


Рис 2. Схема источника атомов наносимого покрытия и держателя образцов: 1 – конус из тонкой пластины наносимого материала; 2 – образец; 3 – трубка – ось вращения образца, служащая для его охлаждения проточной водой; 4 – пучок ионов; 5 – выбитые атомы.

Новый держатель образцов выполнен из меди в виде камеры, которая может вращаться на 360° вокруг вертикальной оси. Через трубку на которой вращается держатель образцов, в камеру подается проточная вода, охлаждающая образец.

Такая конструкция держателя образцов позволяет:

- повысить скорость осаждения покрытия;
- контролировать температуру процесса нанесения покрытий;

- проводить ионную очистку поверхности образца перед нанесением покрытия, поворачивая держатель в сторону пучка ионов;
- проводить последовательно повторяемые операции: нанесения покрытия - держатель повернут в сторону конуса и ионного перемешивания - держатель повернут в сторону пучка ионов.

Очистка поверхности в вакууме непосредственно перед нанесением покрытия позволяет улучшить его адгезию. Выбиваемые с поверхности конуса атомы имеют значительно большую кинетическую энергию, чем испаряющиеся атомы в методе вакуумного напыления. Поэтому наносимая пленка вначале перемешивается с подложкой, а затем упрочняется вследствие ударов осаждаемых атомов. По этой же причине покрытие не должно содержать пор. Покрытия наносились на медные образцы диаметром 26 мм, толщиной 3 мм. Поверхности образцов шлифовались механически, а затем полировались на алмазной пасте.

В качестве покрытий были выбраны металлы: золото, серебро, никель, молибден. Из тонких пластин этих материалов были изготовлены конусы. Были также изготовлены источники атомов в виде конусов, состоящих из двух разных металлов: золото-никель; серебро- никель; молибден-никель, что позволило наносить слои, состоящие из атомов двух элементов.

Для распыления конусов использовались ионы Ar^+ с энергией $E = 77$ кэВ, при плотности ионного тока около 12 мкА·см⁻². Доза распыляющих конусов ионов составляла 2×10^{17} см⁻². Температура образцов не превышала $60^\circ C$.

Поскольку покрытия предполагалось использовать в качестве защитных покрытий электрических контактов, нами были исследованы их контактные свойства – зависимость переходного сопротивления между образцом и эталонным контактом от силы контактного нажатия. Измерения проводились на постоянном токе. Сила тока составляла $5 \pm 0,05$ А. Падение напряжения между образцом и эталонным контактом измерялось цифровым вольтметром с точностью ± 5 мкВ. В качестве эталонного контакта использован контакт реле типа Р-10, выполненный из меди с накладкой из сплава Ni – Ag. Рабочая поверхность контакта является сферической с радиусом кривизны 10 мм.

Для каждого образца измерения проводились четырехкратно: одно измерение после механической полировки, три – после нанесения покрытия.

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис.3 представлены зависимости величины переходного сопротивления R_p от силы контактного нажатия F эталонного контакта, измеренного для семи механически полированных медных пластин. Для анализа экспериментальных зависимостей $R_p(F)$ обычно используют полуэмпирическое выражение [2]:

$$R_p = c_p F^{-m} \quad (1)$$

Для одноточечного контакта при его упругой деформации величина $m \approx 1/3$, а при деформации

пластической $m \approx 1/2$ [1, 2]. Для многоточечных контактов при их пластической деформации величина m изменяется от 0,7 до 1,0, причем m тем больше, чем большее число точек контакта [2].

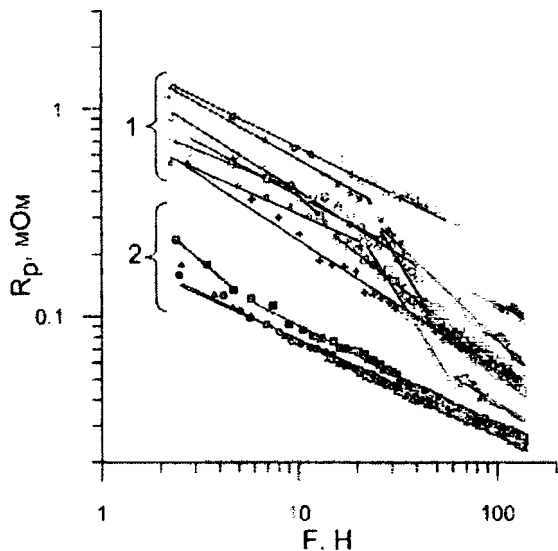


Рис. 3. Зависимость переходного сопротивления R_p от силы контактного нажатия F эталонного контакта для: 1 – медных пластин; 2 – пластины с покрытием из золота.

Анализ результатов, приведенных на рис. 3 показал (см. таблицу), что в области сил от 2 Н до 15 Н коэффициент $m \approx 0,50 \pm 0,05$. Таким образом контакт сферической поверхности эталонного контакта с плоской поверхностью меди является одноточечным и происходит пластическая деформация поверхности меди. На рис. 3 приведена также зависимость $R_p(F)$ для меди с покрытием из золота.

В области малых сил для образцов с покрытием из золота, также как и для непокрытой меди, величина $m \approx 0,46 \pm 0,05$, т.е. происходит одноточечный контакт с пластической деформацией поверхности. Сравнение зависимостей $R_p(F)$ для непокрытых образцов и покрытых золотом (рис.3) показало, что величина R_p в случае покрытия из золота значительно меньше, чем для меди. Это означает, что нанесение на медь методом динамического ионного перемешивания слоя золота разрушает имеющийся на меди слой налета [2], что приводит к уменьшению величины R_p почти в пять раз. Подобные результаты получены и при нанесении покрытия из серебра (см. таблицу). Это означает, что использование метода однопучкового динамического ионного перемешивания удаляет слой налета с обрабатываемой медной поверхности. Среди исследованных покрытий особого внимания заслуживает покрытие из молибдена (рис. 4). Как видно из этого рисунка, в области сил $F < 10$ Н величина показателя m в формуле (1) составляет $0,21 + 0,05$. Это означает, что величина R_p слабо зависит от силы контактного нажатия. Такие свойства контактов могут быть весьма полезны в эксплуатации. Поскольку контактное нажатие осуществляется, как правило, при помощи пружин, а со временем их упругость

может уменьшаться, это приводит к росту переходного сопротивления. Использование покрытий, для которых R_p слабо зависит от силы контактного нажатия, увеличивает надежность работы контактов. Подобные величины m получены также для покрытия молибден + никель (см. таблицу).

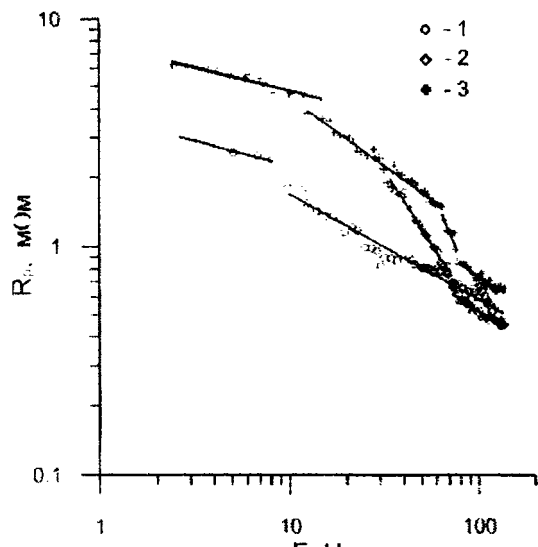


Рис.4. Зависимость переходного сопротивления R_p от силы контактного нажатия F эталонного контакта для пластин с покрытием из молибдена.

Величины переходного сопротивления R_p при силе 4 Н и коэффициента m в формуле (1) для исходных медных пластин и пластин с покрытиями, а также величины удельного сопротивления чистых металлов.

Материал покрытия	R_p , мОм, при $F = 4\text{Н}$	m , отн.ед.	ρ , мкОм м
Cu	$0,7 \pm 0,3$	$0,51 \pm 0,05$	0,017
Ag	$0,16 \pm 0,3$	$0,49 \pm 0,05$	0,016
Au	$0,14 \pm 0,3$	$0,46 \pm 0,05$	0,024
Ag + Ni	$4,2 \pm 0,6$	$0,58 \pm 0,05$	-
Mo	$4,4 \pm 1,6$	$0,21 \pm 0,05$	0,057
Ni	19 ± 3	$0,67 \pm 0,05$	0,074
Au + Ni	24 ± 3	$0,43 \pm 0,05$	-
Mo + Ni	$24,5 \pm 3$	$0,25 \pm 0,05$	-

Список литературы

1. Celiński Z.: Materiaoznawstwo elektrotechniczne. Изд. Варшавского технического университета, 1998.
2. Чунихин А. А.: Электрические аппараты. Москва, Энергоатомиздат, 1988.
3. Жуковски П., Карват Ч., Козак Ч., Колястик М., Лыщик П.А., Лугин В.Г. // IV International Symposium "New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation". Zakopane, Poland, - 2005. - P298.
4. Boyko E.B., Karwat Cz., Kiszczak K., Kolasik M., Koftunowicz T., Komarov F.F., Komarov A.F., Kozak Cz., Wdowiak A., Zukowski P. // Vacuum. - 2005. - № 78. - P.241.
5. Wdowiak A., Karwat Cz. // IV International Symposium "New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation" Zakopane, Poland, - 2005. P.262.
6. Karwat Cz., Komarov F.F., Kozak Cz., Łozak M., Romanuk F., Zukowski P. // Vacuum. Vol. 70. - № 2-3. - 2003. - P.221.

Таблица

PROTECTIVE LAYERS ON CONTACTS DEPOSITED BY MEANS OF A MODIFIED METHOD OF ONE-BEAM DYNAMIC ION MIXING

Cz.Karwat, A.Wdowiak, Cz.Kozak, M.Kolasik, P.Zukowski
Lublin University of Technology, Lublin, Poland

The paper presents electric properties of protective layers deposited by means of a modified method of one-beam dynamic ion mixing.

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ КЕРАМИКА – МЕТАЛЛ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКОЙ

А.Г. Князева¹⁾, И.Л. Поболь²⁾

¹⁾ ИФПМ СО РАН, пр. Академический, 2/1, Томск, 634021, Россия, anna@ms.tsc.ru

²⁾ ФТИ НАН Беларуси, ул. Купревича, 10, Минск, 220141, Беларусь, beloto@user.unibel.by

Проведено теоретическое и экспериментальное моделирование метода нанесения композиционного покрытия системы металлическая матрица - оксидная керамика на подложку из стали с использованием электронно-лучевой обработки. Поставлена задача непосредственного осаждения такого покрытия без применения иных источников воздействия. Показано, что керамическая составляющая может быть включена в наплавляемый материал. Происходит адгезионное взаимодействие наносимого материала с подложкой, которая при этом сохраняет исходную конфигурацию. Благодаря наличию в металлической матрице нанесенного слоя включений износостойких керамических частиц от композиции можно ожидать специфических свойств. Предложена математическая модель формирования покрытия в ходе экзотермического превращения предварительно нанесенного на поверхность заготовки слоя с задачей в виде двумерного уравнения теплопроводности для двухслойной пластины.

Введение

Особыми возможностями получения материалов и композиций с принципиально новыми свойствами обладают методы порошковой металлургии в сочетании с применением концентрированных потоков энергии. Это позволяет, в частности, создавать композиции с наноразмерными структурными элементами, а также формировать из них макрообъекты различного функционального назначения. Электронно-лучевая (ЭЛ) обработка позволяет кардинальным образом улучшить свойства материалов и эксплуатационные характеристики деталей с плазменными, газоплазменными и др. покрытиями, нанесенными традиционными методами. В результате ЭЛ нагрева происходят изменения в структуре покрытия и основы, значительно увеличивается адгезия, одновременно повышается твердость, коррозионная и износостойкость системы покрытие-подложка. С другой стороны, использование ЭЛ обработки позволяет наносить покрытия и без применения иных дополнительных источников воздействия (плазменного, дугового и др.). Одновременно это позволяет снизить стоимость технологического процесса и себестоимость изделий. Следует ожидать специфических свойств от композиции из нелегированной стали с композиционным слоем, представляющим собой металлическую матрицу с включениями износостойких керамических частиц, например, оксидных.

Экспериментальные исследования

Выполнены исследования по нанесению с использованием ЭЛ нагрева на стальную подложку из стали Ст 3 покрытия, включающего смесь порошков Ni-Cr-B-Si и оксидной керамики ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$). ЭЛ обработку вели на установке ЭЛА-15 (ускоряющее напряжение 60 кВ, мощность луча до 15 кВт) путем последовательного нагрева поверхности заготовки и осаждаемого материала.

Изучены различные варианты предварительного нанесения (свободной насыпкой, закреплением со связующим) на образцы композиционных слоев с различным содержанием в исходном материале керамики. Целью является непосредственное осаждение покрытия без предварительного применения иных источников воздействия.

Нагрев лучом приводит к расплавлению металлического порошка, включению в наплавляемый материал керамической составляющей и адгезионному взаимодействию наносимого материала с подложкой, которая при этом сохраняет исходную конфигурацию.

На поверхности образцов формируются слои толщиной от долей миллиметра до 1-2 мм с микротвердостью 7-10 ГПа (рис. 1). Поры в покрытии и на границе соединения с подложкой отсутствуют.

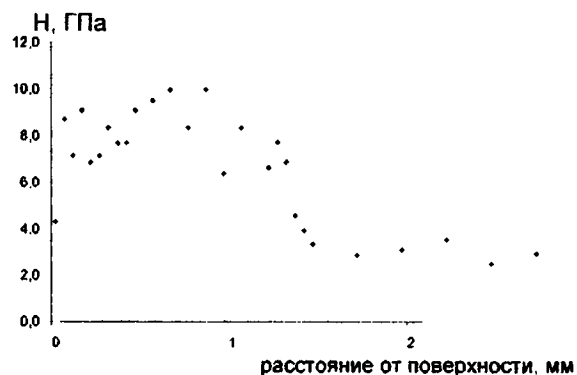


Рис. 1. Распределение микротвердости в поперечном сечении наплавленного слоя

Микрорентгеноспектральный анализ проводили на растровом электронном микроскопе LEO 1455VP с микроанализатором и энергодисперсионным детектором.

В матрице наплавленного слоя, несмотря относительно невысокую скорость ЭЛ нагрева и охлаждения при его нанесении, структурные элементы достаточно мелкодисперсные. Многофазная структура включает карбиды и бориды хрома, наблюдаются керамические частицы с размерами 3-5 мкм, участки с дисперсионно-упрочненными наноразмерными элементами (рис. 2).

Далее показано, что режимы осаждения, обнаруженные в экспериментальных исследованиях процесса, могут быть получены аналитически.



Рис. 2. Участок покрытия с включениями керамики

Математическая постановка задачи

Предположим, что однослойное покрытие предварительно нанесено на поверхность заготовки, которая имеет вид тонкой пластины. Задача о формировании покрытия в ходе экзотермического превращения при ЭЛ обработке включает двумерное уравнение теплопроводности для двухслойной пластины

$$[hc_p + h_1c_1\rho_1] \frac{\partial T}{\partial t} - \left[\frac{\partial}{\partial x} \lambda \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right] \quad (1)$$

$$\alpha_{eff}(T - T_0) - \sigma \epsilon_0 T^4 + q_0(x, y, t) \cdot h_1 \eta q_i(z, T)$$

где T - температура; $\lambda = \lambda_n + \lambda_1 h_1$ - эффективная теплопроводность материала с покрытием; c , ρ , λ и h - теплоемкость, плотность, теплопроводность и толщина основы, c_1 , ρ_1 , λ_1 и h_1 - теплофизические характеристики и толщина покрытия; T_0 - температура окружающей среды. В свою очередь, свойства покрытия зависят от свойств всех его составляющих. Если покрытие - это композит, в котором содержатся инертные неплавящиеся включения (или частицы из материала с очень высокой температурой плавления) с объемной долей η и со свойствами ρ_p , c_p , λ_p то свойства покрытия можно представить следующим образом:

$$c_1 \rho_1 = c_p \rho_p \eta + c_m \rho_m (1 - \eta),$$

$$\lambda_1 = \lambda_p \eta + \lambda_m (1 - \eta)$$

или

$$\frac{1}{c_1 \rho_1} = \frac{\eta}{c_p \rho_p} + \frac{(1 - \eta)}{c_m \rho_m}, \quad \frac{1}{\lambda_1} = \frac{\eta}{\lambda_p} + \frac{(1 - \eta)}{\lambda_m}$$

или с использованием других формул, зависящих от «структуры» композита, характера границ раздела и т.д. Индекс m относится к матрице или ко всему остальному материалу. Оставшиеся обозначения: $h_1 \eta q_i$ - суммарная плотность внутренних источников тепла вследствие объемных реакций в материале покрытия (точнее, в матрице, поскольку частицы включений инертные); α_{eff} - эффективный коэффициент теплоотдачи с поверхностей пластины; t - время, x , y - простран-

ственные координаты. Третье слагаемое в (1) описывает теплотери по закону Больцмана, σ - постоянная Стефана-Больцмана; ϵ_0 - коэффициент (показатель) черноты.

Эффективный источник энергии движется вдоль поверхности в направлении оси Ox со скоростью V . Энергия в источнике распределена по закону

$$q(x, y, t) = \begin{cases} q_0 \exp\left(-\frac{(x - Vt)^2}{a^2}\right) & y \leq b; \\ 0, & y > b, \end{cases} \quad (2)$$

где q_0 - максимальная плотность мощности источника, a - эффективный радиус источника, величина b пропорциональна ширине сканирования. Такой источник соответствует пилообразным колебаниям сканирующего электронного луча.

Используя диаграмму состояния, можно записать систему химических реакций, приводящих к формированию различных соединений в материале матрицы нестехиометрического состава, и на основе закона действующих масс сформулировать систему кинетических уравнений. Все входящие в кинетические уравнения формально-кинетические постоянные рассчитываются на основе термодинамических свойств, имеющих в литературе, или известны из эксперимента.

Для выяснения основных качественных закономерностей примем, что покрытие имеет стехиометрический состав и в процессе прогрева реагент полностью переходит (превращается) в продукт (в стехиометрическое соединение). Это позволяет описать реакцию суммарной схемой



В простейшей постановке пренебрегаем распределением температуры по толщине покрытия и основы, а также перераспределением элементов в этом направлении и изменением теплофизических свойств в ходе реакции.

Второе уравнение описывает изменение доли продукта реакции или степени превращения z

$$\frac{\partial z}{\partial t} = k_0 \varphi_1(z) \varphi_2(T), \quad (4)$$

где $\varphi_1(z)$ - кинетическая функция, $\varphi_2(T) = \exp(-E/RT)$, k_0 - предэкспонент, E - энергия активации суммарной химической реакции, R - универсальная газовая постоянная. Величина энергии активации E определяется лимитирующей стадией химической реакции; кинетическая функция $\varphi_1(z)$ может иметь различный вид и отражает физический механизм реакции («на микроуровне» (и ее вид существенно сказывается на результате). Тогда $q_i = Q_0 k_0 \varphi_1(z) \varphi_2(T)$.

Замыкают систему уравнений следующие граничные и начальные условия:

$$x = 0, h_x: \lambda \frac{\partial T}{\partial x} = 0; \quad y = 0, h_y: \lambda \frac{\partial T}{\partial y} = 0 \quad (5)$$

$$t = 0): T(x, y, 0) = T_0; z(x, y, 0) = 0. (6)$$

В модели учитываем, что теплоемкости веществ наиболее существенно меняются в окрестности температур их плавления, для чего воспользуемся зависимостями

$$(c\rho) = (c\rho)_{eff} + L_{ph}\rho_s\delta(T - T_{ph}),$$

$$(c_m\rho_m) = (c_m\rho_m)_{eff} + L_{ph,m}\rho_{s,m}\delta(T - T_{ph,m}), (7)$$

где

$$(c\rho)_{eff} = \begin{cases} c_s\rho_s, & T < T_{ph}; \\ c_l\rho_l, & T \geq T_{ph}, \end{cases}$$

$$(c_m\rho_m)_{eff} = \begin{cases} c_{s,m}\rho_{s,m}, & T < T_{ph,m}; \\ c_{l,m}\rho_{l,m}, & T \geq T_{ph,m}, \end{cases}$$

δ - дельта-функция Дирака; L_{ph} , $L_{ph,m}$ - теплоты плавления (кристаллизации); T_{ph} , $T_{ph,m}$ - температуры плавления (кристаллизации) основы и матрицы покрытия; индекс L - относится к жидкой фазе; S - к твердой фазе. (В реальных расчетах дельта-функция Дирака δ заменяется дельта-образной функцией, удовлетворяющей условию нормировки).

В зависимости от соотношения энергетических параметров, характеризующих внешний источник, экзотермическую химическую реакцию и

плавление веществ, режимы формирования покрытия из исходного материала могут быть различными. Это продемонстрировано, например, с помощью простейшего варианта описанной выше модели в [1].

Заключение

Таким образом, проведено экспериментальное и теоретическое моделирование процесса получения композиционного покрытия системы металлическая матрица с включениями керамики. При использовании частиц наноразмерных порошков с повышенной поверхностной энергией могут конструироваться наноструктурные материалы для получения защитных термо-, износо- и коррозионностойких покрытий, инструмента с повышенными износостойкостью, ударной вязкостью и т.д.

Список литературы

1. Knyazeva A.G., Pobol I.L., Gordienko A.I. // Proc. 7th Intern. Conf. Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. Tomsk, 2004. - P. 178-182.

Работа частично финансировалась в рамках проекта № 5.43 ГПОФИ «Наноматериалы и нанотехнологии». Авторы выражают признательность к.ф.м.н. С.В.Гусаковой за проведение МРСА образцов.

FORMATION OF COMPOSITE CERAMIC – METAL COATING BY ELECTRON BEAM CLADDING

A.G.Knyazeva¹), I.L.Pobol

Institute of Strength Physics and Materials Science, 2/1 Academicheskii Av., Tomsk 634021, RUSSIA, anna@ms.tsc.ru

² *Physical-Technical Institute, 10 Kuprevich Str., Minsk 220141, BELARUS, beloto@user.unibel.by*

The methods of combined treatment of steel specimens with pre-deposited coatings by electron beam were experimentally studied. The investigations were carried out for the Ni-Cr-Si-B – oxide ceramics system. It is established that ceramic particles are incorporated into the matrix coating material. As a result the composite layer formed consists of metal coating having hard and wear resistant ceramic inclusions on steel substrate. The mathematical model of the coating formation were suggested for the treatment of material with pre-deposited layer by moving energy source. The difference between physical properties of the coating and substrate as well as between melting temperatures, the kinetics and heat release for exothermic chemical reaction leading to coating properties formation were taken into account.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПОКРЫТИЯХ НА ОСНОВЕ АН-35 ДО И ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ПЛАЗМЕННОЙ СТРУЕЙ

Ю.А.Кравченко^{1,2)}, Д.Л.Алонцева³⁾, Ш.М.Рузимов⁴⁾, В.В.Понарядов⁵⁾

¹⁾Сумский институт модификации поверхности. Украина, 40002, г. Сумы-30, а/я 163, e-mail: apogrebnjak@simp.sumy.ua

²⁾Отдел пучковой модификации поверхности, институт металлофизики НАН Украины, г. Сумы, Украина

³⁾Восточно-Казахстанский Государственный университет, г. Усть-Каменогорск, Казахстан

⁴⁾Национальный университет Узбекистана, Ташкент, Узбекистан

⁵⁾Белорусский Государственный университет, г. Минск, Беларусь

С помощью XRD, SEM с микроанализом (с дисперсией по энергии EDS), нано- и микротвердости, износа при трении в агрессивной среде, при температуре $\geq 200^\circ\text{C}$ были исследованы образцы из нержавеющей стали с нанесенными порошковыми покрытиями из АН-35 (основа Со, Сг и др. элементы) до и после оплавления высокоскоростной плазменной струей. В процессе осаждения покрытий в структуре покрытия происходят фазовые превращения: образуется β (fcc) и α (hcp) кобальт, а также $\text{Co}_{60}\text{Cr}_{40}$ фаза. Дополнительное оплавление плазменной струей покрытия приводит к образованию в поверхностном слое β и α фазы кобальта, концентрация СоСг ниже или около 5%, в тоже время в процессе обработки происходит легирование приповерхностного слоя молибденом, а также образуются окислы MoO_2 , MoO_3 , Mo_4O_{11} . Обнаружено уменьшение износа почти на порядок, повышение микро- и нанотвердости, и коррозионной стойкости в агрессивной (кислотной) среде. Показано, что существенное изменение служебных характеристик связано с изменением фазового состава, с появлением микро- и нанозернистой структуры, перераспределением элементов, легированием молибденом в процессе воздействия плазменной струи и уменьшения пористости в поверхностном слое покрытия

Введение

Один из наиболее перспективных методов получения защитных покрытий являются комбинированные гибридные (дуплексные и триплексные) методы обработки сплавов [1-5], которые позволяют улучшить целый спектр служебных характеристик, что является заметным преимуществом перед такими известными обработками как электронно-лучевая обработка, ионная имплантация, осаждение тонких пленок, с помощью CVD, PVD и т.д. Известно, что сплавы на основе Со являются перспективными материалами и могут применяться для защиты от коррозии при высоких температурах до 1500°C в процессе высокоскоростного осаждения покрытий, например, в Al-Co образуется целый спектр интерметаллидов, которые действительно выдерживают высокие температуры и агрессивную среду [6].

Методы анализа, условия обработки и обсуждение результатов

В данной работе была поставлена цель, нанести покрытие из порошкового материала на основе АН-35 (Со - основа; Сг – 28...32%; Ni \leq 3%, Si – 1,7...2,5%, Fe < 3%; С – 1,3...1,7%; W – 4...5%), нанесенного на подложку из нержавеющей стали 12Х18М9, затем оплавить поверхностный слой покрытия плазменной струей, для получения коррозионно- и износостойкого покрытия, которое также выдерживает агрессивную среду при повышенных температурах $\geq 200^\circ\text{C}$.

Были использованы образцы из нержавеющей стали размером 20mmx30mmx2mm. После предварительной обработки с помощью пескоструйки на поверхность этих образцов были нанесены покрытия из порошкового материала на основе АН-35 с помощью высокоскоростной импульсной плазменной струи толщиной от 300 до 500 мкм на установке "Импульс-6" с параметрами 4Hz, дли-

тельностью 3ms. Использовался порошок АН-35 размером от 56 до 260 μm .

Подложка представляла из себя нержавеющую сталь титана 12Х18М9. В качестве эродирующего электрода был использован Мо. Затем половина образцов закрывалась, а на другую воздействовали плазменной струей в режиме оплавления и делали от одного до 3 проходов. После этого образцы разрезались на части, и на этих образцах проводили различные исследования и испытания.

Подложка представляла из себя нержавеющую сталь титана 12Х18М9. В качестве эродирующего электрода был использован Мо. Затем половина образцов закрывалась, а на другую воздействовали плазменной струей в режиме оплавления и делали от одного до 3 проходов. После этого образцы разрезались на части, и на этих образцах проводили различные исследования и испытания.

В экспериментах были использованы: растровый электронный микроскоп (SEM) РЭМА -102 (Selmi, Sumy, Ukraine) с использованием Si(Li) детектора. Качественный и количественный микроанализ выполнялся на приставке EDS (энергодисперсный спектр). Использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН-2 (S-Peterburg, Russia) и для измерения микротвердости использовали установку ПМТ-3 с алмазной пирамидкой Виккерса при нагрузке на индентор 10, 25, 50 г. Измерения микротвердости проводили по косому шлифу. Испытания проводились трехгранным индентором Берковича на нанотвердомере Nano Indentor II, MTS System Corporation, Oak Ridge, TN, USA. Для нахождения твердости и модуля упругости при максимальной нагрузке на индентор применялась методика Оливера и Фарра [7]. Испытания на износостойкость проводили на установке CMTC-2 (Ukraine) по схеме "плос-

кость-цилиндр" в среде технического вазелина. Объемный износ измерялся путем микровзвешивания через каждые 800 циклов. Общее число оборотов составляло 10000.

На рис.1 а, б, в приведены фрагменты дифрактограмм, измеренных для порошка, покрытия и покрытия после оплавления плазменной струей.

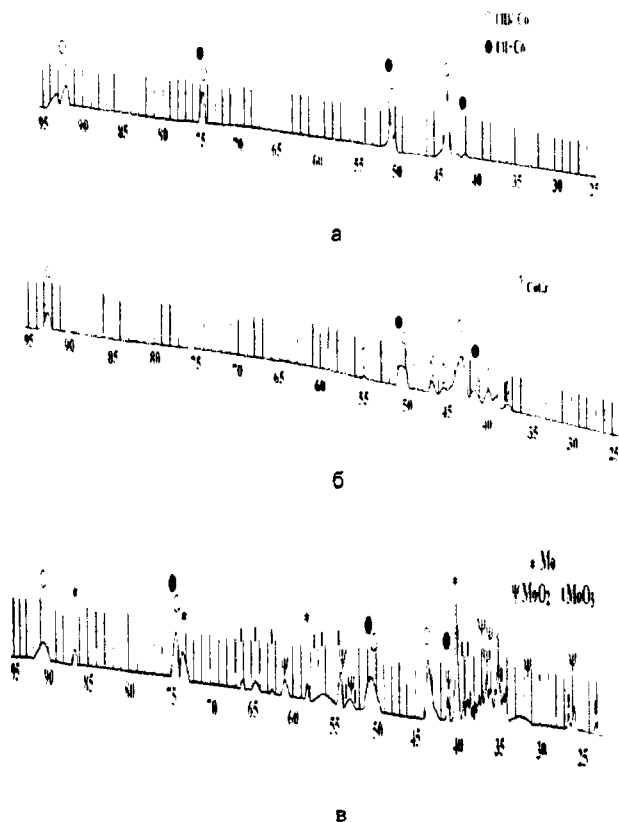


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм, полученные: а) на исходном порошке AN-35; б) после нанесения покрытия из AN-35; в) после последующего оплавления покрытия из AN-35 высокоскоростной плазменной струей.

В исходном состоянии порошок состоит из твердого раствора замещения β -Co атомами, Ni, Si, Fe, C и W. Несмотря на довольно высокое содержание хрома в исходном состоянии порошка, пики Cr отсутствуют. В результате осаждения покрытия с помощью высокоскоростной плазменной струи в покрытии происходят фазовые превращения.

Как видно из рентгенограмм, после нанесения покрытия пики на дифрактограмме значительно уширяются, а также уменьшается интенсивность этих пиков. Предполагаем, что их уширение обусловлено формированием в процессе напыления покрытия образованием Co в виде двух модификаций β (fcc) и α (hcp) структуры. Поскольку пики, соответствующие этим фазам, практически сов-

падают, то конкретно выделить какую-либо фазу и посчитать её параметр решетки очень сложно. Согласно фазовой диаграмме Co-Cr кроме α кобальта в покрытии должна еще формироваться фаза $\text{Co}_{60}\text{Cr}_{40}$, возможно образование CoCr (в области углов от 37 до 42 и 43-47 наблюдается поднятие фона).

В результате повторного воздействия плазменной струей с оплавлением поверхности покрытия (на глубину до 45-60 μm), мы также обнаружили α и β -Co, что касается интерметаллидного соединения, то оно возможно на грани обнаружения $\leq 5\%$.

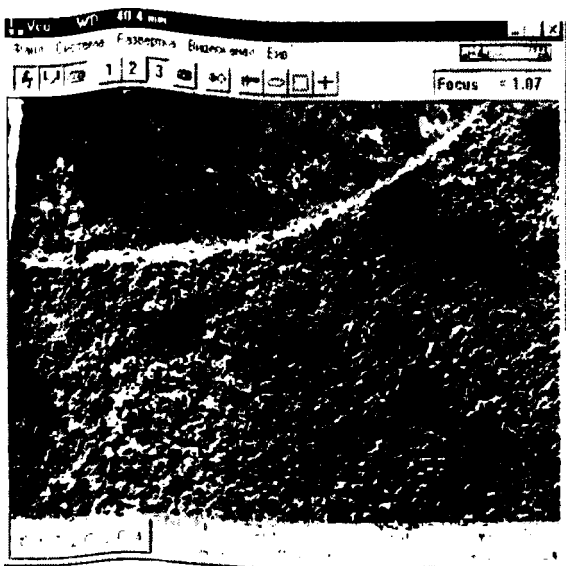
В результате легирования поверхности покрытия молибденом на дифрактограмме также обнаружены пики от Mo, соответствующие плоскостям 110; 200; 211, параметр решетки 3,13Å ($a_{\text{табл. Mo}}=3,147\text{\AA}$), и обнаружены пики, соответствующие от окиси MoO_2 ; MoO_3 . Таким образом, в составе покрытия после оплавления 35% Mo и Co возможно около 5% CrCo и приблизительно 25% окисла Mo. На рис. 2 (а, б) представлены изображения поверхности покрытия из AN-35 до и после воздействия плазменной струей.

Из рис. 2а видно, что оплавление с помощью высокоскоростной плазменной струи (ВСПС) приводит к значительному "сглаживанию" рельефа и уменьшению размера шероховатостей на поверхности покрытия. Однако, увеличение разрешения (до 20 μm) показывает (рис. 2б), что деформированные частицы (порошинки сплава) также не расплавляются при повторной обработке ВСПС, а только оплавляются вместе с другими неоднородностями. Визуальный анализ участков покрытия с помощью SEM показывает, что на поверхности покрытия формируется "типичная" структура как при воздействии концентрированных потоков энергии (КПЭ) [7].

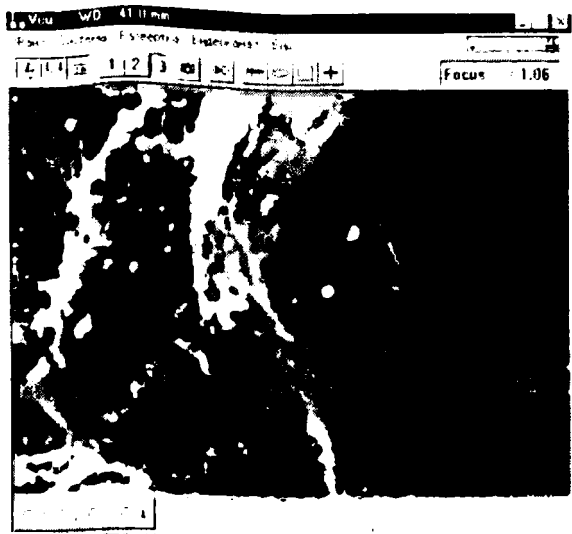
Микроанализ, проведенный с поверхности покрытия после повторного оплавления ВСПС показывает, что наряду с высокой концентрацией Co (около 46%) в покрытии присутствует около 28% Cr; около 10% Fe; 3,2% Si; 7,73 Ni и т.д.

Нет сильных изменений в концентрациях элементов на поверхности покрытия в обработанной области с помощью ВСПС, переходной области и не обработанной ВСПС. Измерения микротвердости, проведенные по поперечному шлифу покрытия AN-35, показывают такие значения: вблизи зоны оплавления максимальное значение микротвердости достигает 637 kg/mm^2 , при среднем значении микротвердости вблизи поверхности покрытия (вблизи зоны оплавления плазменной струей) $465 \pm 35 \text{ kg/mm}^2$.

Измерения микротвердости, проведенные на половине толщины покрытия (примерно, на границе глубины оплавления) показывают среднее значение $425 \text{ kg/mm}^2 \pm 25 \text{ kg/mm}^2$.



а



б

Рис. 2. Структура и морфология покрытия из AN-35 после обработки плазменной струей: а) с небольшим увеличением; б) с большим увеличением.

Анализ микротвердости вблизи зоны контакта покрытие-подложка показало следующие средние значения $320 \pm 23 \text{ kg/mm}^2$. Обнаружено, что с увеличением толщины покрытия среднее значение микротвердости уменьшается.

Испытания на стойкость к износу в техническом вазелине показали, что нанесение покрытий на подложку из нержавеющей стали приводит к 12-ти кратному уменьшению износа; обработка ВСП повторно приводит к 25-ти кратному уменьшению износа, по-видимому, за счет образования оксидов Mo, уменьшению размеров зерен, сглаживания рельефа и т.д. На рис. 3 представлены кривые нагружения образца для подложки и покрытия из AN-35 после оплавления плазменной струей. Из этих данных следует, что твердость покрытия составляет 8,7 GPa, а под-

ложки около 3 GPa; модуль упругости подложки составляет около 210 GPa. Предварительные испытания пробки и уплотнительных колец шаровых кранов из нержавеющей стали 12X18M3T (для винтовых компрессоров), проведенные в агрессивной кислотной среде при температуре до 2000С, показали хорошую коррозионную стойкость и износостойкость в работе.

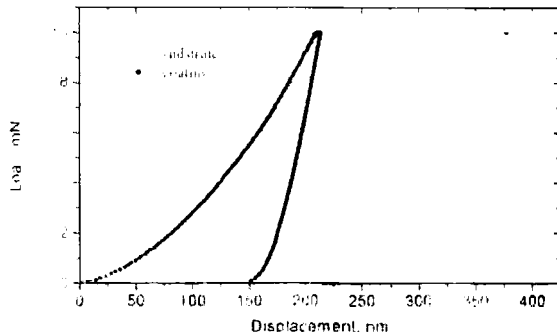
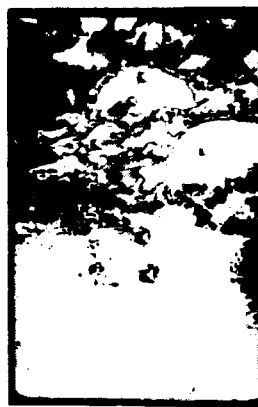


Рис. 3. Кривые нагружения, полученные при нагрузке 10mN при измерении в наноинденторе. ● - темные кружочки - покрытие из AN-35. □ - светлые кружочки - подложка



а



б

Рис. 4. Оптические снимки, полученные с помощью микроскопа с различным разрешением: а) 100, изображение структуры поперечного шлифа покрытия и подложки; б) 400, изображение части покрытия и отпечатков пирамидки при измерениях микротвердости на различных участках покрытия.

На рис. 4 а, б представлены изображения шлифов получения образцов с покрытием из AN-35 с помощью металлографического (оптического) микроскопа. Как видно из фотографий, структура покрытий достаточно сложная. Есть области сплошного покрытия, а имеются небольшие пустоты. Но видно, что почти все порошинки оплавлены и сильно деформированы. Более того, как видно из рис. 4 б, микротвердость на различных участках покрытия имеет различные значения. Если исходить из фазового состава покрытия, то это вполне объяснимо.

На следующем рисунке, рис. 5, представлены зависимости кривых износа, полученных на этих покрытиях. Как видно из зависимостей, наибольший износ наблюдается у подложки из нержа-

вующей стали, после нанесения покрытия высокоскоростной плазменной струей износ значительно уменьшился, а самый незначительный износ наблюдается у покрытия обработанного (оплавленного) дополнительно плазменной струей с эродирующим электродом из Мо.

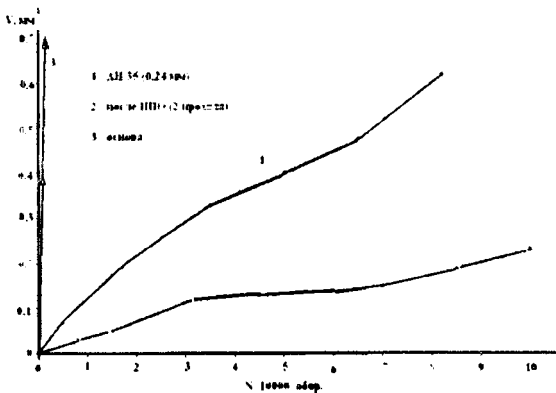


Рис. 5. Кривые износа при испытании в зависимости от числа оборотов сверху вниз: 1 - подложки из нержавеющей стали; 2 - износ покрытия после высокоскоростного осаждения плазменной струей, толщина 240 мкм; 3 - после последующего оплавления плазменной струей (2 прохода).

Можно предположить, что образование на поверхности, измельчение зерна и формирование новых фаз приводят к резкому уменьшению износа. Как видно из структуры переходного слоя и покрытия, имеется хорошая граница между покрытием и подложкой; переходной слой состоит из более мелких зерен. Имеется развитая граница, которая свидетельствует о динамическом взаимодействии плазменной струи с оплавленными порошинками. Вследствие этого взаимодействия происходит в отдельных местах поверхностного слоя подложки деформация (или происходит процесс "макроканалирования" порошинок). Предварительные испытания изделий с такими защитными покрытиями при температурах свыше 200°C в кислой среде показали очень хорошую стойкость к коррозии и износу, поэтому представляют технологический интерес.

Заключение

Таким образом, двойная обработка порошкового материала на основе АН (Co, Cr, Fe, Ni и т.д.) приводит к изменению фазового состава покрытия (появлению Mo и окиси Mo), изменению рельефа поверхности, уменьшению пористости и размеров зерен, что приводит к резкому улучшению служебных характеристик образцов и изделий из нержавеющей стали.

Работа частично финансировалась проектом УНТЦ № 3078, а также проектом "Наноматериалы, нанопленки, наносистемы", новые физические принципы получения нанопленок, нанотехнологий и покрытий" НАН Украины.

Авторы благодарны Ю.Н. Тюрину и О.В. Колесниченко (институт электросварки О.Е. Патона НАН Украины), а также В.Н. Радзиевскому, Г.Г. Ткаченко (концерн "Укрросметалл") за помощь в проведении экспериментов и испытаний. Также мы признательны С.Н. Дубу за измерения на наноинденторе.

Список литературы

1. *Погребняк А.Д., Василюк В.В., Алонцева Д.Л. и др.* // Письма в ЖТФ. – 2004. – т. 30. – в. 4ю - С.78.
2. *Pogrebnyak A.D., Bratushka S.N., Boyko V.I. et al.* // Nucl. Instrum. and Meth. -1998. - v.145. - P. 373.
3. *Pogrebnyak A.D., Kobzev A.P., Gritsenko B.P.et.al.* //J. of Appl. Phys. – 2000. - v.87. v. 5. – P.2142.
4. *Погребняк А.Д., Кульментьева О.П., Кшнякин В.С. и др.* // Поверхность. – 2003. - т. 6. - С.36.
5. *Pogrebnyak A.D., Kravchenko Yu.A., Vasilyuk V.V. et. al.* "Structure and Properties of Hybrid Coating". P.417. Proceed. 7th CMM, Tomsk, Russia, 25-29 July, 2004.
6. *Погребняк А.Д., Кшнякин В.С., Понярядов В.В. и др.* "Структура и свойства покрытий из Al-Co, нанесенных на медь высокоскоростной импульсной струей". Стр. 154 - 156 б III International Symposium @New Electrical and Electronics Technologies@, Zakopane, Poland, May 13-15, 2003.
7. *Oliver W.C. Phart G.M.* // J. Matter. Res. – 1992. - v.7. - № 6. - P.1564.
8. *Kuroda S.* // Procced. Of the 10th Inter, Thermal Spray Conference 23-29 May, 1999, France. - P.539.
9. *Зверев А.И., Шаривкер С.Ю., Астахов Е.А.* Детонационное напыление покрытий. Л.: Судостроение, 1979, 178 с.

PHYSICAL AND MECHANICAL CHANGES IN COATINGS ON AN-35 BASE BEFORE AND AFTER PLASMA JET TREATMENT

Yu.A.Kravchenko^{1,2)}, D.L.Alonseva³⁾, Sh.M.Ruzimov⁴⁾, V.V.Ponaryadov⁵⁾

Using XRD, SEM (with micro-analysis), EDS with energy dispersion, optical microscopy, nano- and micro-hardness, wear tests in technical Vaseline, measurements of corrosion resistance in an aggressive medium (in an acid at about 200°C temperature), we studied stainless steel samples with deposited powder coatings of AN-35 powder (Co, Cr etc. served as a base) before and after subsequent plasma jet melting. It was demonstrated that additional plasma jet melting of this coating resulted in the formation of β - and α -Co, Co₆₀Cr₄₀, as well as molybdenum oxides. Two-factor decrease in wear (in comparison with the substrate) was found in the resulting coating. This difference with a non-melted coating was one factor. Also we found an increase in the nano- and micro-hardness as well as in the corrosion resistance in an acid medium at 200°C temperature.

СИНТЕЗ ПЛЕНОК ОКСИДОВ НЕКОГЕРЕНТНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

С.Б.Кущев, С.В.Канныкин

Воронежский государственный технический университет,
394026, г. Воронеж, Московский пр., 14, (0732)467633, kushhev@ns1.vstu.ac.ru

В работе приведены результаты исследований методами просвечивающей электронной микроскопии фазового состава, структуры и ориентации пленок оксидов Ni и Sn, синтезированных методом импульсной фотонной обработки (ИФО). Исходные поликристаллические и монокристаллические пленки Ni толщиной 70-90 нм получали термическим испарением и конденсацией на (001) и (111) NaCl при температурах подложки 290 и 770 К, соответственно, а пленки Sn толщиной 25 нм получали методом магнетронного распыления и конденсации на поверхности (001) KCl приоткрытую сколом на воздухе при комнатной температуре подложки.

Синтез оксидов металлов проводили методом ИФО излучением ксеноновых ламп (в диапазоне длин волн 0,2-1,2 мкм) на воздухе при следующих режимах: длительность светового импульса изменяли от 0,5 до 3,0 с и плотность энергии светового потока, поступающего на образец, от 70 до 430 Дж/см².

Установлено, что при ИФО для монокристаллических пленок (001) и (111)Ni имеет место ориентированный рост оксида. Ориентационные соотношения между кристаллическими решетками никеля и оксида никеля, совпадают с наблюдаемыми при традиционной термической обработке. Показано, что процесс синтеза однофазных пленок NiO зависит от структуры исходных пленок Ni: на поверхности поликристаллических пленок Ni и (111)Ni начало синтеза и образование однофазных пленок NiO происходит при меньших значениях плотности энергии светового потока, чем на (001)Ni. Установлена зависимость толщины оксидной пленки от энергии светового потока, поступающей на образец.

Установлено, что в системе Sn-O последовательность образования оксидных фаз при ИФО такая же, что и в случае классической термообработки.

Показан эффект ИФО в синтезе пленок нанокристаллического оксида олова, проявляющийся в ускорении процесса по сравнению с ТО. Для всех оксидных фаз Sn структура пленок была нанокристаллической, без признаков текстурированности.

Показана возможность и эффективность синтеза оксидных пленок металлов. Определены режимы формирования однофазных пленок NiO, пленок SnO₂ двух модификаций и однофазных пленок SnO при ИФО.

Введение

В последние годы интенсивно ведутся исследования воздействия концентрированных потоков излучения на пленки металлов с целью модификации их структуры и свойств.

Одним из процессов, происходящим при воздействии излучения на пленку металла, является окисление. Оксидные пленки находят широкое применение в электронике в качестве активных элементов различного рода устройств, в частности пленки NiO и SnO₂ используются в качестве датчиков химического состава газов, для просветления оптики и т. д. [1].

На сегодняшний день существует большое количество методов синтеза пленок оксидов, большинство из которых не обладает в достаточной степени технологичностью. В связи с этим представляет интерес импульсная фотонная обработка некогерентным излучением, показавшая свою эффективность при синтезе силицидов [2] и карбидов [3] металлов.

Цель работы – исследование закономерностей синтеза пленок оксидов Ni и Sn при импульсной фотонной обработке некогерентным излучением.

Методика эксперимента

Исходные пленки Ni толщиной 70-90 нм получали термическим испарением и конденсацией на (001) и (111) NaCl при температурах подложки (T_п) 290 и 770 К, а пленки Sn толщиной 25 нм получали методом магнетронного распыления и конденсации на поверхности (001) KCl, приоткрытую сколом на воздухе при T_п = 290 К.

Синтез оксидов проводили методом ИФО излучением ксеноновых ламп (спектр излучения в диапазоне длин волн 0,2 - 1,2 мкм) на воздухе при следующих режимах: плотность энергии светового

потока, поступающего на образец изменяли от 70 до 430 Дж/см², а длительность импульса от 0,5 до 3,0 с соответственно.

С целью оценки влияния коротковолновой части спектра ИФО при синтезе оксидов была приготовлена гетероструктура Ni-SiO₂-Si-SiO₂-Ni. Для исключения воздействия на вторую пленку коротковолновой части спектра, облучение проводили только с одной стороны. При этом, как показано в работе [4], температура по толщине гетероструктуры устанавливается за время ~0,1 с. Толщину образующегося оксида измеряли методом лазерной эллипсометрии.

Проведены сравнительные исследования структурных превращений, прошедших в результате быстрого термического отжига (БТО) на воздухе при температуре 600 °С погружением образцов Sn в муфельную печь на 1-10 с.

Фазовый состав, ориентацию и структуру пленок исследовали на электронных микроскопах ПРЭМ-200 и ЭМВ-100 АК.

ИФО пленок Ni

Исходные пленки Ni сконденсированные при T_п=770 К были монокристаллическими, а при T_п=290 К – поликристаллическими.

Установлено, что на ранних стадиях окисления (E_и<140 Дж·см⁻²) вся поверхность пленки Ni покрывается слоем NiO. В ходе дальнейшего окисления (140<E_и≤430 Дж·см⁻²) в пленке никеля образуются поры, имеющие кристаллографическую огранку, соответствующую плоскости поверхности исходной пленки, которые, по данным темнопольного анализа, заполнены дисперсным оксидом. При E_и≥430 Дж·см⁻² формируются однофазные пленки NiO с характерной дисперсной структурой. Повышение плотности энергии свето-

вого потока приводит к увеличению среднего размера зерен.

В интервале $E_{\text{и}} = 280 - 430 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ для монокристаллических пленок (001) и (111)Ni имеет место ориентированный рост оксида. Ориентационные соотношения между кристаллическими решетками никеля и оксидом никеля, совпадают с наблюдаемыми при традиционной термической обработке [5]. Структура ориентированных пленок NiO, образующихся при ИФО в отличие от пленок, сформированных термообработкой, была более дисперсной.

Показано, что процесс синтеза однофазных пленок NiO зависит от структуры исходных пленок Ni (рис.1): на поверхности поликристаллических пленок Ni и (111)Ni начало синтеза и образование однофазных пленок NiO происходит при меньших значениях плотности энергии светового потока, чем на (001)Ni.

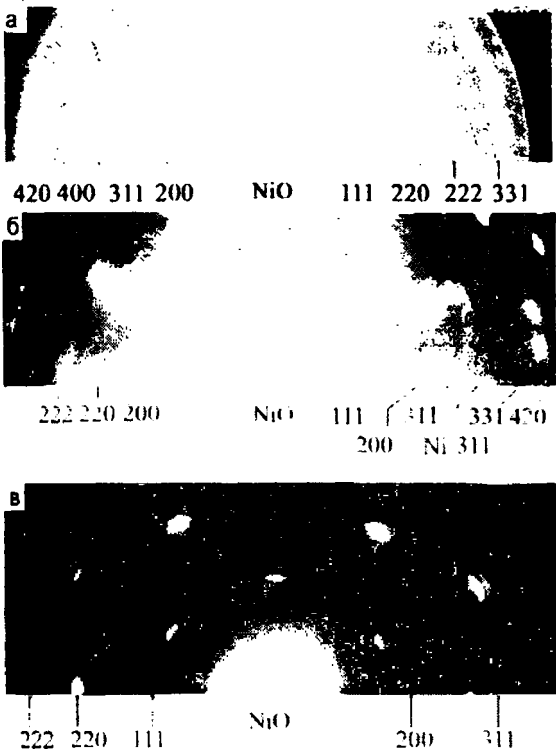


Рис.1. Электронограммы поликристаллических (а) и монокристаллических пленок Ni, ориентации (001) – (б) и (111) – (в), прошедших ИФО при $E_{\text{и}}=430 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ в течение 3 с

На рис.2 представлены результаты исследований зависимости толщины оксидной пленки NiO от $E_{\text{и}}$ при ИФО гетеросистемы Ni-SiO₂-Si-SiO₂-Ni.

Установлено, что при малых дозах ($E_{\text{и}} < 140 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$) процесс образования оксида происходит более эффективно со стороны ксеноновых ламп, а при $E_{\text{и}} > 155 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ - с обратной стороны.

Полученные результаты согласуются с данными работы [6], где показано, что при воздействии ИК-излучения эффективность синтеза оксидов зависит от мощности излучения.

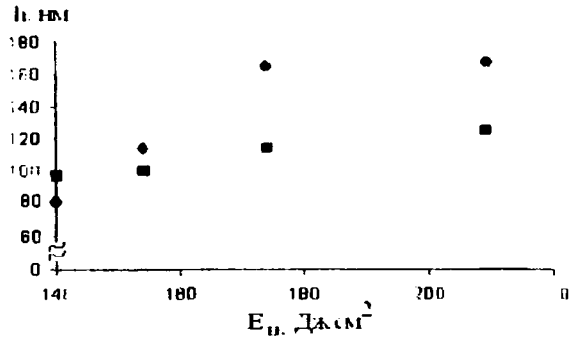


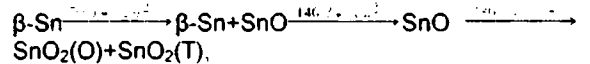
Рис.2. Зависимость толщины пленки NiO от энергии поступающего на образец излучения ■ - лицевая сторона пластины, ● - теневая сторона пластины

ИФО пленок Sn

Исходные пленки β -Sn имели ярко выраженную текстуру: (010)[100] β -Sn || (100) [010], [001] KCl.

На рис. 3 представлены микрофотографии и электронограммы, характеризующие фазовые и структурные превращения в пленках Sn при ИФО.

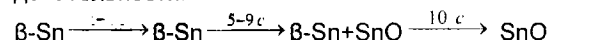
Анализ фазового состава пленок Sn, прошедших ИФО на воздухе показал, что с увеличением $E_{\text{и}}$ последовательность образования оксидных фаз та же, что и в случае классической термообработки [7]:



где обозначения (O) и (T) соответствуют тетрагональной и орторомбической модификации диоксида олова.

Отсутствие на электронограммах отражений двойной дифракции, свойственных многослойным структурам, свидетельствует о том, что не образуется слоистая структура и оксидные фазы SnO₂ моноблочны по толщине.

Исследование фазового состава пленок, прошедших БТО показали, что в исследуемом интервале времени он изменялся в следующей последовательности:



Для всех оксидных фаз структура пленок была нанокристаллической, без признаков текстурированности.

Сопоставление фазового состава пленок, прошедших ИФО и БТО в эквивалентных временных режимах (2 с) показало, что в первом случае пленки состоят из SnO₂(O)+SnO₂(T), а во втором - только из β -Sn. Установленный эффект ИФО в синтезе нанокристаллических пленок оксидов олова, проявляющийся в ускорении процесса окисления, может быть связан, с одной стороны, с образованием озона в камере при ИФО, с другой - с атермической активацией процесса диффузии [8].

Заключение

Обнаружен эффект ИФО некогерентным излучением ксеноновых ламп, проявляющийся в ускорении твердофазного синтеза оксидов металлов:

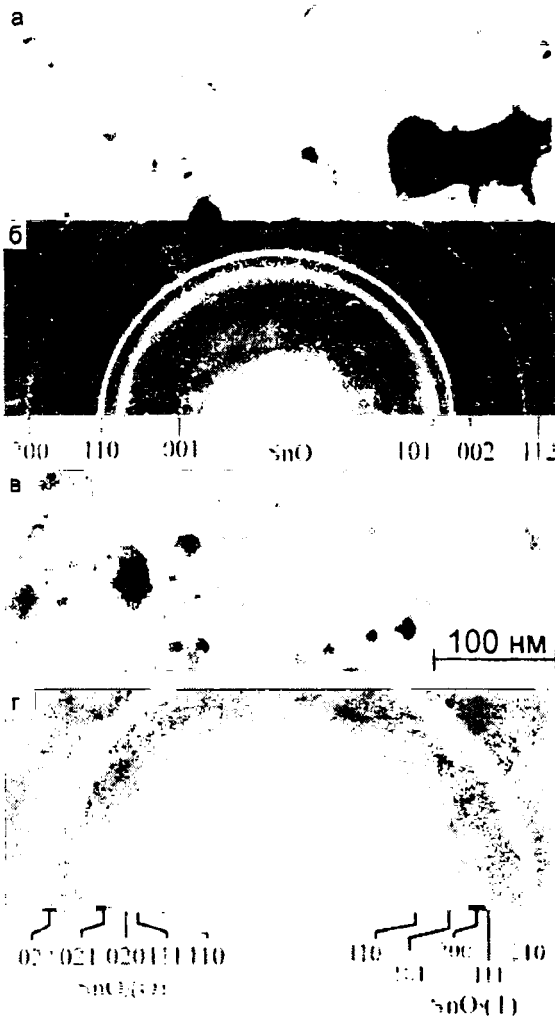


Рис.3. Микрофотографии и электронограммы пленок SnO (а, б), и SnO₂ (в, г), синтезированных методом ИФО ($E_{\text{и}} = 140$ и 280 Дж/см²; время обработки 1.0 и 2.0 с соответственно)

при соответствующих величинах плотности потока энергии образование конечной фазы оксидов завершается за время 1-3 с.

Последовательность образующихся кристаллических оксидных фаз с увеличением плотности потока энергии та же, что и при увеличении температуры при термическом отжиге. Установлены пороговые значения $E_{\text{и}}$ начала образования кристаллических оксидов NiO, SnO и SnO₂.

Установлено, что при ИФО для монокристаллических пленок (001) и (111)Ni имеет место ориентированный рост оксида. Показано, что скорость окисления при ИФО зависит от структуры исходных пленок металлов.

Установлена зависимость толщины оксидной пленки от энергии светового потока, поступающей на образец.

Работа выполнена при поддержке программы «Университеты России» (грант № УР.06.01.017) и НТП Минобрнауки (грант ГР 01.2.00305305).

Список литературы

1. Рябцев С.В., Туттов Е.А., Борментов Е.Н., Шапошник А.В., Иванов А.В. // ФТП. - 2001. - т. 35, вып. 7. - С.869.
2. Иевлев В.М., Куцев С.Б., Санин В.Н. // ФХОМ, - 2002. - № 1. - С.27.
3. Иевлев В.М., Куцев С.Б., Сербин О.В., Санин В.Н., Спиринов А.И. // Вестник ВГТУ сер. «Материаловедение» вып.1.10, - 2001. - С.77.
4. Иевлев В.М., Куцев С.Б., Сербин О.В., Санин В.Н., Исаенко А.П. // Вестник ВГТУ сер. «Материаловедение» - 2002. - вып.1.11 - С.87.
5. Белоногов Е.К., Бугаков А.В., Иевлев В.М. и др. // Вестник ВГТУ сер. «Материаловедение». - 2003 - вып.1.14, - С.33.
6. Ховиев А.М., Логачева В.А., Новикова О.В. // Вестник ВГУ. Серия «Химия, Биология, Фармация», - 2004. - №1, - С.101.
7. Канныкин С.В., Куцев С.Б. и др. // Вестник ВГТУ сер. «Материаловедение». - 2004. вып.1.16. - С.52.
8. Иевлев В. М., Тураева Т. Л., Латышев А. Н., Селиванов В. Н. // ДАН. - 2003. - № 4, - С.508.

SYNTHESIS OF OXIDE FILMS BY NON-COHERENT IRRADIATION

S.B.Kushev., S.V.Kannykin

Voronezh State Technical University, 394026, Voronezh, Moskovskii Prospect, 14

(0732)467633, kushev@ns1.vstu.ac.ru

The paper presents the results of TEM study of phase composition, structure and orientation of Ni and Sn oxide films synthesized by the method of pulse photon treatment (PPT).

The initial polycrystal and single-crystal Ni films 70-90nm in thickness were received by thermal evaporation and deposition on (001) and (111) NaCl surface at substrate temperature 290 and 770K, correspondingly. The Sn films 25 nm in thickness were received by magnetron sputtering and deposition on an air-cleaved KCl (001) surface at room temperature of the substrate. The synthesis of metal oxides was made by PPT method using xenon lamp irradiation in air (in the range of the wave length 0.2-1.2 μm). The irradiation duration was 0.5-3.0 s, and the incident flux density was 70-430 J/cm^2 .

It is stated that during PPT in single-crystal (001) and (111)Ni films the oriented oxide growth takes place. The orientation relationships between the crystal lattices of nickel and nickel oxide coincide with those observed during the conventional heat treatment. It is shown that the synthesis of single-phase NiO films depends on the structure of the initial Ni films. On the surface of the single-crystal Ni and Ni(111) films the onset of synthesis and the formation of single-phase NiO films takes place at lower values of the flux density than on Ni(001)film. The dependence of the oxide film thickness on the incident flux density was determined.

It is stated that in Sn-O system the sequence of the oxide phase formation during the PPT is the same as in the case of conventional heat treatment.

The PPT effect for the synthesis of nanocrystal Sn oxide films, which reveals itself in acceleration of the process in comparison with thermal annealing, is shown. It is found that in all the oxide phases the films have nanocrystal non-oriented structure.

The possibility and effect of synthesis for the oxide films of Sn and Ni have been shown. The conditions for the formation of single-phase NiO films, SnO₂ films of two modifications and single-phase SnO films during the PPT have been determined.

ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК GaAs ИЗ АБЛЯЦИОННОЙ ПЛАЗМЫ ФОРМИРУЕМОЙ ИМПУЛЬСНЫМ МОЩНЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ

Ли Цзень Фень, Г.Е.Ремнев, В.И.Гусельников, В.А.Макеев, М.С.Салтымаков
ФГНУ НИИ Высоких напряжений.

Россия, 634050, Томск, пр. Ленина 2а, e-mail: remnev@hvd.tpu.ru.

Осаждение тонких пленок GaAs на кремниевой подложке осуществлялось из абляционной плазмы формируемой импульсным мощным ионным пучком при воздействии пучка на массивную мишень из GaAs. В экспериментах использовался источник мощных ионных пучков с параметрами: энергия ионов – 250 кэВ, плотность тока на мишени – 100 – 250 А/см², длительность импульса – 80нс, количество импульсов на мишень варьировалось от 10 до 100. Осаждение проводилось при комнатной температуре в вакуумной рабочей камере на пластины из кремния. Толщины полученных пленок: 30 – 450 нм. Пленка включает аморфную и кристаллическую фазу, соотношение которых варьировалось режимами осаждения. В исследовании пленок использовались методы рентгенофазового анализа, резерфордовского обратного рассеяния, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (РЭМ), атомной силовой микроскопии (АСМ).

Введение

В последние годы быстрое развитие и совершенствование технологий выращивания эпитаксиальных пленок сделало возможным получение высококачественных неравновесных гетероструктур. Поиск новых дешевых способов формирования пленок GaAs на кремниевой подложке привлекателен из-за потенциальной возможности его применения в гибридных электронно-оптических приборах, солнечных элементах с возможностью замены массивных подложек из композитных полупроводников на достаточно дешевые кремниевые подложки. Существуют принципиальные сложности, заключающиеся в несоответствии периодов решетки арсенида галлия и кремния (4,1%), и отличия в температурном коэффициенте расширения (62%) материалов.

Низкотемпературное эпитаксиальное выращивание GaAs на кремниевых подложках является основным методом для производства приборов, реализуемого в способе молекулярно-лучевой эпитаксии [1-6].

В данной статье представлены первые результаты исследования формирования пленок GaAs на кремниевой подложке из абляционной плазмы, создаваемой импульсным мощным ионным пучком на мишени из массивного GaAs.

Этот метод используется в исследованиях по осаждению тонких металлических, диэлектрических и полупроводниковых пленок [7,8]. Импульсная скорость осаждения достигает величин 0.1-1 см/с при узкой направленности абляционного материала – половинный угол 20-30°. Важной особенностью метода является сохранение стехиометрического состава мишени на подложке.

Методика экспериментов

Схема эксперимента приведена на рис. 1.

В данной работе использовался ускоритель типа ТЕМП, оснащенный диодом с внешней магнитной изоляцией [7]. Энергия ионов составляла в экспериментах 300кэВ, плотность тока на мишени (1) - 150-200 А/см², длительность импульса тока - 80нс, частота следования импульсов 20мин⁻¹, количество импульсов варьировалось. Остаточное давление в камере составляло 10⁻⁴ мм. рт. ст., откачка производилась диффузион-

ным насосом. Осаждение пленок в данных экспериментах проводилось при комнатной температуре.

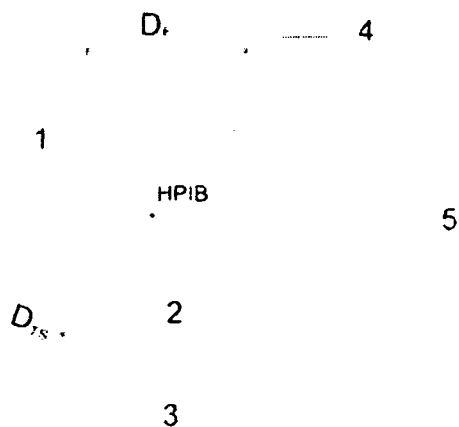


Рис. 1 Схема эксперимента, 1-мишень, 2- подложка из кремния, 3,4 – система питания и катушки изолирующего магнитного поля, 5- высоковольтный наносекундный генератор ускорителя.

Как было показано ранее [8], основная часть абляционного материала мишени для металлических мишеней распространяется в узком телесном угле: $\alpha_{1/2} = 20^\circ - 30^\circ$. На рис. 2 приведено распределение толщины пленки GaAs на плоской мишени установленной на расстоянии 5.2 см от мишени.

Половинный угол разлета абляционного материала составил в данном случае величину $\alpha_{1/2} = 10^\circ$, на полувысоте максимальной толщины, что значительно ниже, чем для металлических мишеней. Исследуемые подложки устанавливались в области наиболее однородного распределения толщины осаждаемой пленки, которая составляла в нашем случае круг диаметром 3см при диаметре мишени 2 см. При этом максимальная неоднородность толщины пленки составляла 15%. Коэффициент использования материала мишени в этой зоне составляет 27%.

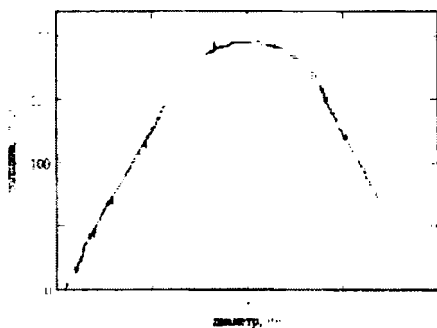


Рис. 2. Распределение толщины пленки на подложке.

Результаты экспериментов

Состав абляционного материала включает пароплазменную фазу и фрагменты материала мишени в виде капель.

На рис. 3 приведено изображение поверхности пленки GaAs, полученное с помощью атомно-силового и сканирующего микроскопа.

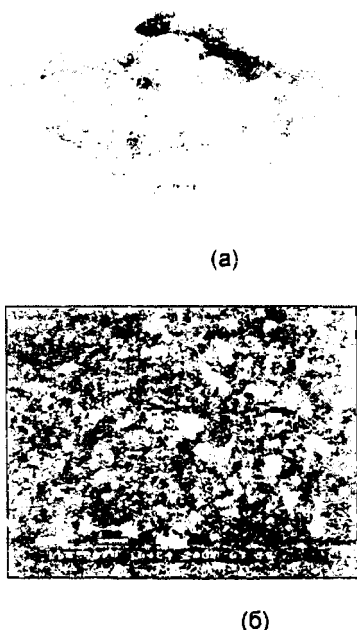


Рис. 3 Фотография поверхности пленки, полученная с помощью АСМ (а) и СЭМ (б).

Рельеф поверхности пленки является развитым с величиной шероховатости — R_a мкм. Величина R_a зависит от плотности энергии МИП, воздействующего на мишень. Шероховатость поверхности снижается при увеличении плотности энергии МИП. Развитая поверхность пленки эффективно адсорбирует кислород на воздухе, который, в основном, находится на поверхности пленки (рис. 4). Толщина пленки за один импульс составляла приблизительно 6 нм в серии из 100 последовательных импульсов осаждения.

Важным аспектом данного метода является возможность сохранения стехиометрического состава мишени в пленке.

Спектры, полученные методом рентгенофазового анализа, показали сохранение стехиометрического состава мишени по всему объёму пленки. По глубине пленки элементы распределены рав-

номерно (рис.4), что указывает на стехиометрический состав осаждаемого материала после каждого импульса МИП. Это позволяет утверждать о возможности получения тонких пленок ~ 5-10 нм со стехиометрическим составом мишени.

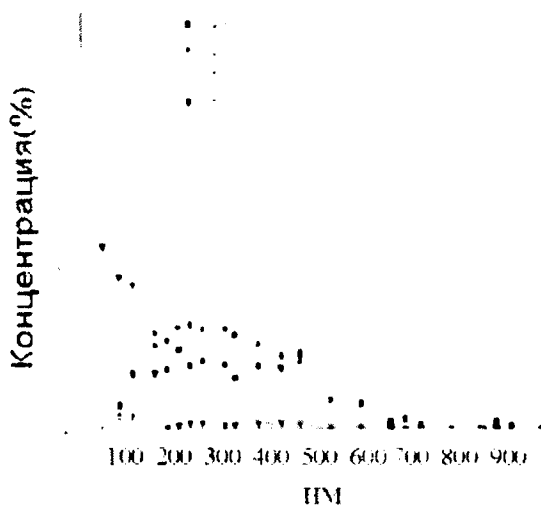


Рис. 4. Спектр Резерфордского обратного рассеяния (РОР) пленки GaAs по глубине мишени.

Преимущественное нахождение кислорода на поверхности пленки свидетельствует о том, что кислород адсорбируется на воздухе при извлечении пленки из вакуумной камеры, а не в процессе осаждения, когда абляционный материал мог захватывать молекулы остаточного газа в камере. Это является характерным для импульсных методов осаждения из абляционной плазмы.

Если в центральной части пленки, где неравномерность по сечению лежит в пределах 15%, стехиометрический состав пленки соответствует мишени, то на краях пленки (см. рис.2) доля мышьяка (As) увеличена. В работе [9-13] низкая шероховатость поверхности без капельной фракции сформирована на обратной стороне подложки. Использование нашего металлического фильтра на пути распространения абляционного материала для снижения капельной фракции не было

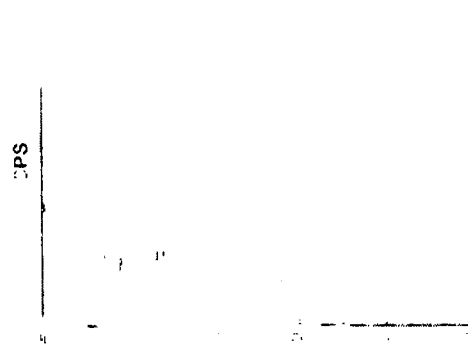


Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма пленки GaAs.

эффективным для данного материала мишени. В этом случае наблюдалось значительное увеличение содержания мышьяка.

Структура пленки включает аморфную и кристаллическую фазы. На рис. 5 приведена дифракционная картина пленки GaAs. Относительно острый пик свидетельствует о наличии кристаллической составляющей пленки с ориентацией вдоль направления (220) по картотеке АСТМ.

Заключение

В работе показана возможность формирования при комнатной температуре тонких пленок GaAs на кремниевой подложке из абляционного материала формируемого мощным ионным пучком наносекундной длительности из мишени GaAs. Сформированы пленки толщиной до 450нм, средняя толщина пленки осаждаемой за один импульс составляет 5-10нм.

Половинный угол разлета абляционного материала составляет величину $\alpha_{1/2} = 10^0$, на высоте максимальной толщины пленки.

Структура пленки включает аморфную и кристаллическую фазы, стехиометрический состав пленки соответствует составу распыляемой мишени.

В заключении авторы выражают благодарность Сохарева В.В. за проведение анализов методом POP.

Список литературы

1. S.M. Sze, Semiconductor Devices Physics and Technology Chapter 1, Wiley, New York, 1985. P.5.

2. Бакин Н.Н., Ивонин И.В., Пороховниченко Л.П., Чубирко В.А., Шибанов А.А. // Электронная промышленность. - 1998. - № 1.2. - С.63.
3. Ивонин И.В., Бобровникова И.А. // Изв.вузов.Физика. -2003. - Т. 46. № 6.- С.44.
4. F.Capasso. Physics of Quantum Electron Devies.Springer-Veriag. Heidelber.1990.
5. C.Weisbuch and B.Vinter. Quantum Semiconductor Structures, Academic Press, London, 1991.
6. Katsuhiko.Yokata; Susumu Tamura; Thin solid films. - 1999. - P.84.
9. Лопатин В.С., Ремнев Г.Е., Фурман Э.Г., Makeev В.А., Степанов А.В. // Ж. ПТЭ. - 2004. - № 3. С.1.
7. Remnev G.E., Isakov I.F., Orekounov M.S., Matvienko V.M., Ryzhkov V.A., Struts V.K., Grushin I.I., Zakoutayev A.N., Potyomkin A.V., Tarbovov V.A., Pushkaryov A.N., Kutuzov V.L., Ovsyannikov M.Yu. // Surface and Coatings Technology, - 1999. -№ 114. - P.206.
8. H. A.Davis, G.E. Remnev, R.W. Stinnett, and K. Yatsui. Intense Ion-Beam treatment of Materials. MRS Bulletin, 1996. - vol. 21. - No. 8. - P.58.
9. Ремнев Г.Е., Закутаев А.Н., Иванов Ю.Ф., Матвиенко В.М., Потемкин А.В. // Письма в ЖТФ. - 1996. - т.22. - в.8. - С.68.
10. Remnev G.E. , Shulov V.A. // J. Laser and Particle Beams. - 1993. - vol.11. - № 14. - P.707.
11. Jonston G.P., Tiwari P., Rej D.J. et all. // J. Apple. Phys., - 1994. - vol. 76. - № 10. - P.5949.
12. Shimotori Y., Yokoyama M., Isobe H., Harada S., Masugata K., Yatsui K. // J.Appl. Phys. - 1988. - vol. 63. - № 3. - P.968.
13. Yatsui K. // Laser Part. Beams, - 1989. - vol. 7. - № 4. P.733.

FORMING OF GAAS THIN FILMS BY ABLATION PLASMA PRODUCED HIGH IMPULSE PHASE ION BEAM

Li Jian Feng, G.E.Remnev, V.A.Makeev, V.I.Gusel'nikov, M.C.Satemakov
High-Voltage Research Institute at Tomsk Polytechnic University
2a, Lenin Ave., Tomsk, Russia
Tel(Fax): 007-3822-419158, e-mail: remnev@hvd.tpu.ru

In this paper reported the results investigation of thin films by ablation plasma produced high impulse phase ion beam(HIPIB) on GaAs target. Thin films deposited on plate Si (100). Thickness of film for one impulse averages 3-5nm, whole thickness investigation of forming film averaged 200-500nm. Composition and structure of film were investigated by methods X-ray diffraction (XRD), Rutherford back scattering (RBS). Atomic force microscopy (AFM) and Scanning electron microscope investigation (SEM) defined surface morphology of thin film GaAs.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЛАЗЕРНОЙ НАПЛАВКИ СТАЛИ

В.Н.Мышковец, А.В.Максименко, Г.А.Баевич, В.В.Грищенко
 УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»,
 Республика Беларусь, г. Гомель, ул. Советская 102, т. 56-07-13

В работе представлена трехмерная конечно-элементная модель для расчета температурных полей при импульсной лазерной наплавке. Модель вычисляет неустановившийся температурный баланс и размеры области плавления. При расчетах использованы температурно-зависимые теплофизические свойства материала. Проведены теоретические расчеты распределения температурных полей при воздействии импульсного лазерного излучения с различными временными и энергетическими характеристиками с целью оптимизации технологических режимов наплавки. Вычисления сравнены с экспериментальными результатами импульсной лазерной наплавки.

Введение

Технологии лазерной наплавки являются весьма эффективными для таких процессов, как восстановление деталей с поверхностными дефектами в виде сколов, выбоин, трещин, коррозионных поражений и износа рабочих поверхностей изготовленных из различных типов сталей. Особенно актуально использование таких технологий для легированных сталей 30ХГСНА, 30ХГСН2А и 30ХГСА, находящихся в термообработанном состоянии.

Детали и узлы из этих сталей достаточно широко используются во многих отраслях промышленности, например, таких как авиационная, машиностроительная, станкостроительная и др.

Проведение таких работ традиционными методами наплавки невозможно, по причине, наличия достаточно больших зон термического влияния (ЗТВ) на детали с изменяемой структурой и физико-механическими свойствами наплавки, отличными от свойств металла основы.

Задачи уменьшения размеров ЗТВ до минимальных, сохранения свойств наплавки близкими к свойствам основного металла, позволяющие обойтись без перезакалки, могут быть решены методами лазерной наплавки.

При разработке технологии лазерной наплавки необходимо учитывать то, что для каждого металла и его определенной толщины существует оптимальный набор параметров и условий процесса сварки, которые являются определяющими.

Кроме этого необходимо учитывать и то, что существуют технологические приемы, такие как подготовка свариваемых поверхностей, выбор присадочного материала, а также защита шва, при осуществлении которых появляются дополнительные параметры.

Качество сварных соединений в зависимости от технологических требований, предъявляемых к конкретному изделию, определяется размерами шва или литой зоны, механической прочностью, отсутствием внутренних и внешних дефектов, структурой шва и химическим составом металла. Для обеспечения этих требований в ходе экспериментальных исследований необходимо оптимизировать технологические режимы лазерной наплавки, а использование модели позволит объяснить физические процессы, протекающие при лазерной наплавке, а также существенно сократить время на оптимизацию.

Описание модели

Неподвижный импульсный лазерный источник с гауссовым распределением энергии по сечению пучка воздействует на поверхность трехмерной стальной пластины и на присадку (рис. 1).

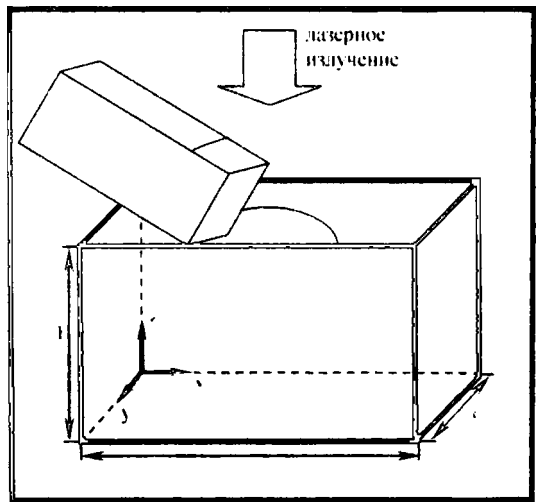


Рис. 1 – Пластина нагревается лазерным источником. Лазерный источник и координатная система фиксированы.

Плотность мощности лазерного излучения достаточна для формирования расплава в области воздействия излучения и для оплавления присадочного материала. При создании конечно-элементной модели были учтены следующие особенности:

- 1) Лазерный луч падает под прямым углом к поверхности обрабатываемой детали.
- 2) Присадочный материал расположен под углом 10-30° к поверхности основы.
- 3) Исходная температура обрабатываемой детали - 20°C.
- 4) Зависимость основных теплофизических свойств металла от температуры.
- 5) Конвекционный теплообмен за счет потоков металла в сварочной ванне не учитывается, поскольку при воздействии импульсным лазерным излучением происходит очень быстрое плавление и затвердевание, и конвективное перераспределение теплоты в пределах сварочной ванны не столь существенно, как в других процессах, где жидкая фаза постоянна.

Суть конечно-элементного моделирования заключается в следующем: система с бесконечным числом неизвестных (реакция в каждой локализа-

ции в системе) может быть преобразована в систему, имеющую конечное число неизвестных, связанных друг с другом элементами конечных размеров.

Техника решения выбирается в зависимости от типа задачи. В нашем случае требуется описание тепловых процессов при формировании наплавки, следовательно, необходимо произвести временной тепловой анализ.

Решение представляется в виде узловых температур и тепловых потоков. Эти данные могут использоваться в фазе последующей обработки для определения температурных контуров (изотерм). Другие варианты последующей обработки могут использоваться для извлечения более специфической информации, такой как температурный градиент и тепловой поток в узлах элемента. Эта информация может быть отображена в графической или табличной форме.

Результаты моделирования

Так как программное обеспечение позволяет вычислить температуру в любом узле материала как функцию времени, необходимо представлять результаты различными способами для оценки способности модели предсказывать экспериментально измеренные параметры. Сравнение эксперимента с теорией и последующая модификация различных параметров, которые представляют физические процессы в модели, может позволить оценить относительную значимость и роль комплексных физических взаимодействий, которые управляют процессом импульсной лазерной наплавки.

Сравнения эксперимента и теории были сделаны при одноимпульсном воздействии лазерного излучения на образец. Конечно-элементная сетка представлена на рис. 2.

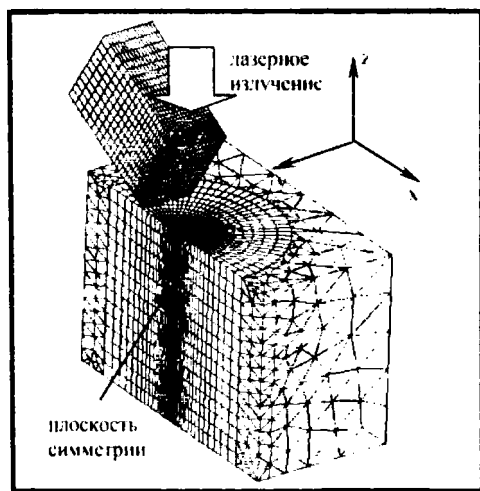


Рис. 2 – Конечно-элементная модель: размеры основы - 0,8x0,4x0,6 мм, размеры присадки - 0,4x0,15x0,3 мм.

Поскольку тепловой источник симметричен в х-у плоскости, рассматривается только половина источника. Сетка линейно градуирована от мелких частиц до крупных, согласно ожидаемому снижению температурного градиента при отдале-

нии от теплового источника. Техника оценки погрешности, базируемая на разрыве теплового потока между элементами, используется для достижения точности вычисления в 5%. Как следствие, эта сетка обеспечивает оптимальный баланс между временем решения и точностью.

Расчеты производились во время воздействия одиночного лазерного импульса для широкого

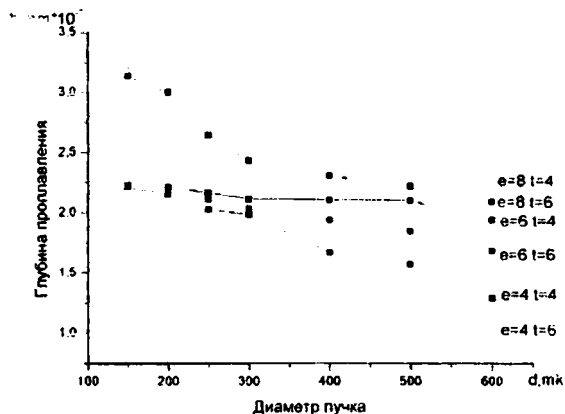


Рис. 3 – Зависимость глубины проплавления основы от диаметра лазерного пучка

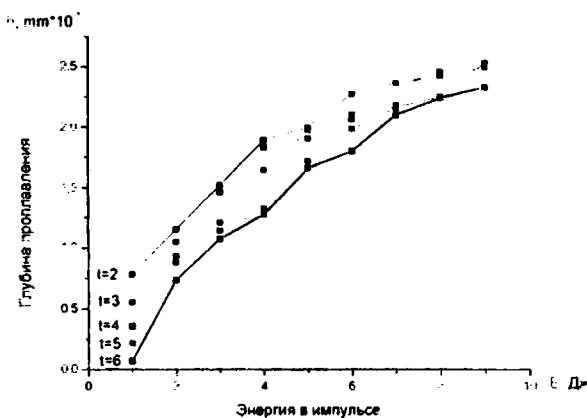


Рис. 4 – Зависимость глубины проплавления основы от энергии в импульсе

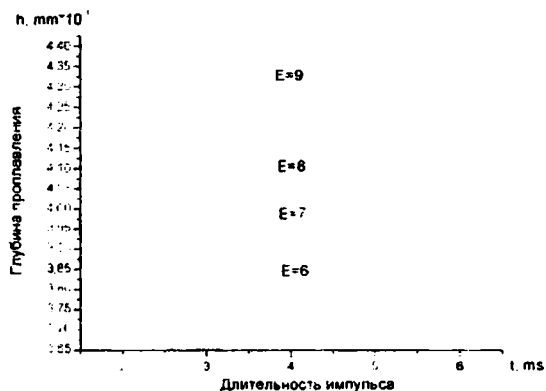


Рис. 5 – Зависимость глубины проплавления от длительности импульса

диапазона параметров лазерной наплавки: энергия в импульсе – 1-9Дж, длительность импульса – 2-6 мс, диаметр сфокусированного пятна – 150 – 600 мкм. Результаты проведенных расчетов представлены в виде зависимостей глубины проплавления основы от основных параметров лазерной наплавки.

Результаты экспериментальных исследований

При исследовании процесса лазерной наплавки термообработанных среднелегированных высокопрочных сталей 30ХГСНА, 30ХГСН2А и 30ХГСА, которые относятся к перлитному классу, следует учитывать то, что они чувствительны к образованию холодных кристаллизационных трещин в металле шва. Кроме того, среднелегированные стали обладают ограниченной свариваемостью. Это выражается в ограничении режимов наплавки и тепловых условий проведения процесса, при которых обеспечиваются требуемые свойства металла шва. При сварке этих сталей прочность сварного соединения определяется прочностью зоны разупрочнения.

С учетом всех вышеперечисленных требований в работах [1-2] проводились исследования процессов лазерной наплавки на образцах из среднелегированных сталей 30ХГСНА, 30ХГСН2А и 30ХГСА находящихся в термообработанном состоянии с наведенными поверхностными дефектами.

Исследования проводились на лазерной технологической установке, включающей в себя импульсный твердотельный лазер на YAG:Nd³⁺, фокусирующую оптическую систему, устройств подачи присадочного материала и газовой среды.

В качестве присадочного материала использовалась стружка стали 30ХГСН2А и 30ХГСА толщиной до 0.5 мм.

Формирование лазерной наплавки осуществлялась в среде газовой смеси Ag + 10-20% CO_2 для образования сварного соединения необходимо было обеспечить опережающее плавление массивного металла основы. Кроме того, глубина проплавления основы, необходимая для получения качественного соединения, должна быть порядка половины толщины присадочного материала.

Микроструктура металла в зоне наплавки деталей из стали 30ХГСН2А представлена на рис. 6.

При проверке образцов и деталей, восстановленных по данной технологии, методом магнитной памяти, а также при проведении рентгеноструктурного анализа наплавки локальных зон концентраций напряжений и дефектов в местах проведения обработки не обнаружено.

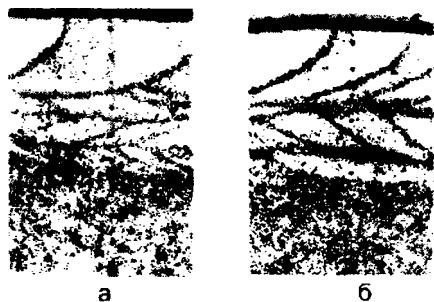


Рис. 6 - Микроструктура металла в зоне наплавки с увеличением 100^x
а- каленая стружка; б- сырая стружка.

Экспериментальные исследования показали, что микроструктура металла при лазерной наплавке определяется пространственной структурой пучка, энергией и формой импульса лазерного излучения, а также физико-химическими свойствами защитной газовой среды, в которой осуществляется обработка материалов, присадочного материала при большой толщине присадки.

Результаты, полученные в ходе исследований могут быть использованы при решении конкретных технологических задач, таких как восстановление деталей с поверхностными дефектами лазерной наплавкой.

Выводы

Представленная трехмерная конечно-элементная модель и результаты экспериментальных исследований могут быть использованы для оптимизации технологических режимов процессов лазерной наплавки.

Список литературы

1. Юркевич С.Н., Мышковец В.Н., Максименко А.В. // Научно-технический и производственный журнал «Заготовительные производства в машиностроении». - 2004. - № 4. - С.51.
2. Юркевич С.Н., Мышковец В.Н., Максименко А.В. // Научно-технический и производственный журнал «Сварочное производство». - 2004. - № 5. - С.39.

MODELING OF PROCESS OF LASER WELDING DEPOSITION OF STEEL

V.N.Myshkovets, A.V.Maksimenko, G.A.Baevich, V.V.Grishchenko
EF «Gomel state university named after Francisc Scorina»,
Byelorussia, Gomel, street. Soviet 102, t. 56-07-13

The three-dimensional finite-element model for calculation of temperature fields in process of pulsing laser overlaying welding presented. The model computes unsteady temperature balance and the sizes of field of a fusion. Thus are used temperature-dependent thermophysical properties of a material. Theoretical calculations of allocation of temperature patterns are lead at action of pulsing laser radiation with various time and energy performances with the purpose of optimization of technological modes of overlaying welding. Evaluations are compared with the experimental results of pulsing laser overlaying welding.

ЗАРОЖДЕНИЕ И РОСТ ПЛЕНОК

М.М. Никитин

ИТЦ ЭПУ Объединенный ИВТ РАН, ул. Ижорская 13/19, 125412 г. Москва, РФ

Характер зарождения и рост конденсированной фазы оказывают значительное влияние на структуру и свойства пленок. Используя уравнения классической термодинамики Дж. Гиббса, количественно оценены элементарные процессы, определяющие начальные стадии роста пленок при осаждении из однокомпонентного пара. Рассмотрено формирование адсорбированного слоя, изменение радиуса критического зародыша, концентрации и скорости роста в зависимости от плотности потока атомов, взаимодействующих с подложкой, температуры и степени активности взаимодействия пар-подложка. Анализ характера изменения параметров роста позволил выявить две переходные граничные температуры. Если верхняя температура достаточно хорошо совпадает с экспериментально установленными температурами изменения механизма конденсации пар/кристалл и пар/жидкость/кристалл, то характер изменения параметров роста в низкотемпературной области, ниже T_1 , несколько противоречив. Возможно, в условиях высоких пересыщений лучше работают микрокинетические подходы.

Введение

Опубликовано значительное количество работ, в которых теоретически и экспериментально описываются и анализируются основные стадии гетерогенного зародышеобразования на поверхности твердых тел. Термодинамическая теория Дж. Гиббса, в дальнейшем развитая в работах [1-3], и кинетические теории успешно используются при описании условий зарождения и роста конденсированной фазы. Основное внимание при этом уделяется вопросам кинетики зарождения, определению степени критического пересыщения, подвижности и коалесценции возникающих зародышей и их росту [4]. Рассматривается изменение формы роста кристаллитов и каталитическое воздействие подложки. При микрокинетическом анализе начальных стадий зарождения влияние температуры на параметры образования зародышей не связывается с возможным изменением при этом и механизма конденсации [2].

В данной работе, с целью установления такой взаимосвязи, используя уравнения термодинамической теории со всеми ее допущениями, проводится оценка формирования слоя адсорбированных атомов, образования зародышей и скорости их роста в зависимости от температуры для различных потоков осаждаемых атомов и активности взаимодействия на границе раздела пар/подложка.

Теоретические предпосылки

При взаимодействии паров с твердым телом атомы адсорбируются, мигрируют и сталкиваются, образуя скопления атомов. Скопление атомов могут расти или реиспаряться в результате, соответственно, добавления или потери атомов. Рост кластеров до определенного размера энергетически невыгоден. Движущей силой роста является создание неравновесных условий в результате пересыщения. В зависимости от давления, обусловленного потоком прибывающих атомов (P_n), и температуры (T) на поверхности раздела возникает пересыщение (S), определяемое соотношением

$$S = P_n / P_s,$$

где P_s – давление насыщенных паров при данной температуре,

$$P_n = 2,8 \cdot 10^{-23} \cdot I_a \sqrt{MT},$$

I_a – плотность потока осаждающихся атомов,

M – атомарный вес,

Чем больше пересыщение, тем активнее идет образование устойчивых скоплений адсорбированных атомов – центров зародышеобразования. Рост зародыша до определенного критического размера сопровождается положительным изменением энергии Гиббса. Чем больше разница между давлением, обусловленным потоком прибывающих атомов, и давлением насыщенных паров при существующей температуре подложки, тем активнее идет зародышеобразование. Радиус критического зародыша определяется отношением

$$r^* = -2\sigma \Delta G_v^{-1},$$

где ΔG_v – изменение химической составляющей энергии Гиббса на единицу объема, равное

$$\Delta G_v = -(kT/\Omega) \ln S,$$

где Ω – объем атома пара.

В условиях напыления значительное влияние на процесс образования зародышей оказывает степень активности взаимодействия на границе раздела конденсат-подложка. За степень активности для возникающих атомно-размерных групп, с большим допущением принимается угол смачивания. Максимальное изменение энергии Гиббса при гетерогенном зародышеобразовании рассчитывается с помощью следующего уравнения

$$\Delta G_{\text{гет.}} = 16 \cdot 3 \cdot \pi \cdot \sigma^3 \cdot \Phi(\theta) \Delta G_v^{-2}$$

где $\Phi(\theta) = \frac{1}{4}(2 - 3 \cos \theta + \cos 3\theta)$ – функция равновесного угла смачивания.

После достижения критических размеров рост зародыша идет спонтанно, с уменьшением свободной энергии и определяется процессами поверхностной диффузии и прямым присоединением атомов пара. Концентрация адсорбированных атомов дается уравнением

$$n_1 = (J_a / \nu) \exp(Q_{\text{адс}} / kT)$$

где ν – частота десорбции адатомов, равная 10^{13} с^{-1} . $Q_{\text{адс}}$ – свободная энергия адсорбции.

Равновесная концентрация зародышей критического размера (n_1) определяется с помощью уравнения

$$n = n_1 \exp(-G_{\text{кр}} / kT).$$

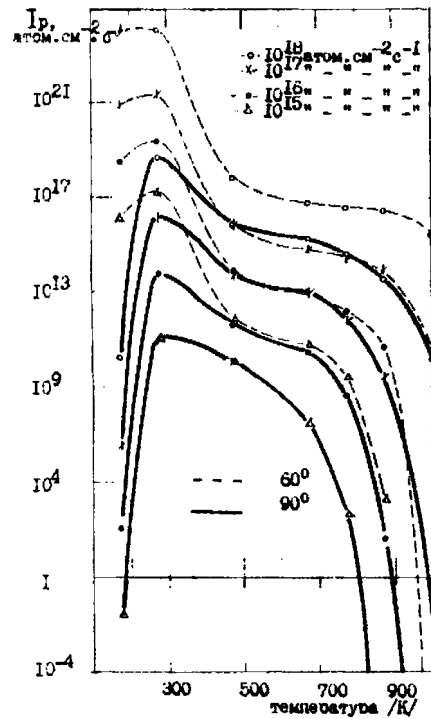
Классическая термодинамика при определении скорости гетерогенного зародышеобразования считает, что процесс роста за счет поверхностной диффузии на 3 порядка превышает рост при прямом переходе атомов из пара. Тогда мы имеем

$$I_p = (2\pi r \sin \theta) a_n I \exp[(Q_{\text{адс}} - Q_{\text{пр}}) / kT] n$$

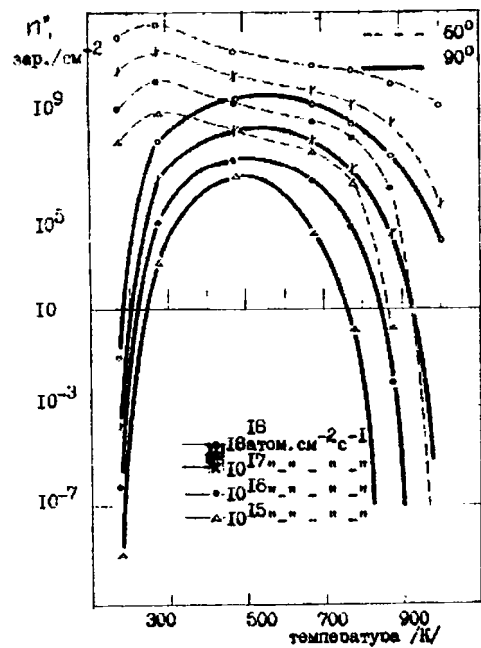
Результаты расчета и обсуждение

Применяя уравнения термодинамики и допуская правомерность использования макрокинетических параметров для микрообъемов, была разработана программа для оценки основных параметров зарождения и роста конденсированной фазы для широкого ряда металлов. Рассматривались плотности потоков атомов в диапазоне 10^{15} - 10^{18} атомов/см²с. Температура подложки изменялась от 100K до температуры плавления осаждаемого металла. Угол смачивания составлял 60° и 90°.

Из рассмотрения характера температурных зависимостей для серебра (рис.1), типичных для всех рассмотренных случаев, можно выделить три области с температурами перехода T_1 и T_2 , которые приблизительно совпадают с граничными температурами смены механизма конденсации (пар/кристалл и пар/жидкость/кристалл), соответственно, равными 0,33 и 0,66 $T_{\text{пл}}$, где $T_{\text{пл}}$ – температура плавления осаждаемого металла [5]. В области температур конденсации выше T_1 расчетные значения параметров зарождения и роста конденсированной фазы согласуются с опубликованными результатами выполненных расчетов и экспериментальных работ. В области T_1 - T_2 образование новой фазы протекает по механизму пар/кристалл. Выше T_2 переход в кристаллическое состояние происходит через жидкую фазу. При температурах ниже T_1 характер изменения параметров роста несколько противоречит экспериментально наблюдаемому [8]. О противоречиях, возникающих при использовании в низкотемпературной области модели, предусматривающей равновесие зародышей с отдельными адатомами, упоминается в работе [1]. В то же время и сама смена ниже T_1 механизма конденсации на пар/жидкость (аморфное, кристаллическое) вызывает некоторые вопросы. С повышением активности взаимодействия эта граничная температура, установленная для нейтральных подложек, исчезает. Несомненно только то, что в области низких температур изменяются условия конден-



(А)



(Б)

Рис.1. Изменение плотности критических зародышей серебра (А) и скорости их роста (Б) в зависимости от степени активности взаимодействия на границе раздела конденсат/подложка и параметров напыления.

сации-прилипания осаждающихся атомов в месте контакта с поверхностью и вероятность выпадения твердой фазы из переохлажденного пара. Это проявляется в формировании трехзонной структуры с граничными температурами 0,2 и 0,45-0,5 $T_{\text{пл}}$ для металлов и 0,22-0,26 и 0,45-0,5

$T_{пл}$ для окислов [6]. В последующих работах было показано изменение значений граничных температур в зависимости от условий напыления.

Рассмотрение условий формирования конденсированной фазы, обусловленных протеканием противоположнонаправленных процессов адсорбции и реиспарения, и выполненные расчеты показали, что граничную температуру было бы правильнее связывать не с температурой плавления, а с температурой кипения осаждаемого металла. Температура плавления также отражает прочность связей, но для целого ряда веществ правило Ричардса не выполняется. Было бы правильнее принять за граничную температуру T_2 значение, составляющее $0,33 T_{кип}$. В ряде работ отмечается об изменении условий формирования структуры и свойств пленок при $0,33 T_{кип}$. [7].

Выводы

На основе уравнений термодинамики составлена программа и определены основные параметры зарождения и роста конденсированной фазы при вакуумном напылении. Для рассмотренных случаев характерно наличие трех областей с температурами перехода T_1 и T_2 . Отмечает-

ся, что в области температур выше T_1 данные расчета достаточно хорошо согласуются с опубликованными. Эта область практически укладывается в диапазон рабочих температур вакуумного напыления. При рассмотрении параметров зарождения в низкотемпературной области, возможно, надо воспользоваться микрокинетической моделью [8].

1. Хирс Д., Паунд Т. Испарение и конденсация. М.: Металлургия. 1966.
2. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука. 1986.
3. Venables J.A. Thin Solid Films. – 1978. - V. 50. – P.357.
4. Иевлев В.М., Шведов Е.В., Андрусевич Д.Е. // Сб. докладов «Тонкие пленки в оптике и электронике» ч.1, Харьков: 2002. - С.23.
5. Палатник Л.С., Комник Ю.Ф. // ДАН СССР. – 1959. - т. 124. - № 4. - С.808.
6. Мовчан Б.А., Демчишин А.В. // ФММ. – 1969. - т. 28. - № 4. - С.653.
7. Vincett P.S., Barlow W.A. // J. Appl. Physics. – 1977. – V. 48. - № 9. P.3800.
8. Frank S., Wedler H. et al. // Physical Review. – 2002. – V. 66. - P.155, 435.

NUCLEATION AND GROWTH OF FILMS

M.Nikitin

NTC EPU RAS 125412, Moscow, Igorskaya St., 13/19

E-mail: ntc_@rambler.ru. Fax: (095) 4842155

The behavior of nucleation and growth of metals on different substrates are studied using the classical thermodynamic theory. Based on the thermodynamic equations an algorithm was developed and the parameters of the early stages of the growth are calculated. The effects of the impinging flux, the temperature of surface and the interaction energy levels of the adatom/substrate on changes in the formation of adpopulations, radius of the critical nuclei, concentration and nucleation rate are analysed. Two critical transition temperatures found at which the nucleation parameters are changed. The higher temperature T_2 agrees with the critical temperature of change of condensation mechanism (vapor/crystal and vapor/liquid/crystal), while below T_1 the behavior of change of the parameters is inconsistent. Possibly, in this interval microkinetic approaches must be used.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ НАНЕСЕНИЕ ПЛЕНОК ОКСИНИТРИДА ЖЕЛЕЗА В ВЧ РАЗРЯДЕ

Н.Н.Никифоренко, А.А.Лабуда, Е.Б.Бойко, П.Г.Юревич, В.П.Бондаренко, М.В.Асташинская
Белорусский государственный университет, г. Минск, ул. Курчатова, 1,
тел. (0170) 278-90-27, e-mail: spectr@bsu.by

Реализован плазмохимический способ нанесения высокопрочных пленок оксинитрида железа в ВЧ разряде низкого давления при использовании в качестве плазмообразующего газа смеси паров метанола с азотом или с воздухом. Рассмотрен механизм формирования пленок, изучены их компонентный состав и некоторые трибологические, оптические и электрофизические свойства.

Введение

В ходе исследования возможности синтеза пленок нитрида углерода на экспериментальной установке с емкостным типом ВЧ разряда [1] при пониженном давлении порядка сотен Паскаль в рабочей газовой смеси паров метанола и азота были получены весьма прочные пленки, определение компонентного состава которых методом Резерфордского обратного рассеяния дало неожиданный результат – это пленки оксинитрида железа. Осуществление процесса нанесения покрытий в условиях форвакуума при относительно малом уровне мощности разряда (порядка 200 Вт) и при низких расходах дешевых газов до $0,03 \text{ см}^3/\text{с}$ обуславливает технико-экономические преимущества перед известным магнетронным методом нанесения таких пленочных покрытий. Кроме того, нет необходимости использовать сжатый кислород, что улучшает условия безопасности работы.

Вполне вероятно, что пленочные покрытия оксинитрида железа (их различные модификации) по мере изучения их свойств, смогут найти разнообразное применение. На сегодняшний день нам известно промышленное использование покрытий оксинитрида железа для модификации оконного стекла магнетронным методом (тонирование и создание благоприятного для человеческого глаза спектра пропускания).

На основании изложенного представляется целесообразным исследовать физико-химическую суть обнаруженного процесса и параметры формируемых покрытий, что и является предметом настоящей работы.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Процессы проводились в реакционно-разрядной камере (рис. 1) с локализатором разряда, выполненным из стали в виде съемного цилиндра 2 с крышкой 3, имеющей ряд отверстий диаметром 15 мм. Данная конструкция обеспечивает локализацию разряда вблизи подложки за счет реализации эффекта «полого катода». Наиболее яркое свечение плазмы наблюдается в отверстиях локализатора.

Расходы паров метанола (CH_3OH) и азота задавались натекателями и контролировались поплавочными ротаметрами в пределах от 0,005 до $0,03 \text{ см}^3/\text{с}$, их смесь поступала через отверстие в верхнем электроде. Рабочая частота ВЧ генератора 13,56 МГц. Давление в камере имело величину в пределах от 10 до 300 Па и зависело от

расхода газов, а также от наличия дросселирующего отверстия в откачной магистрали, введение которого в ряде экспериментов осуществлялось с целью увеличения степени активации рабочего газа за счет возрастания времени пребывания молекул в разряде. Полученные скорости нанесения пленок были в интервале от 0,03 до 0,08 нм/с.

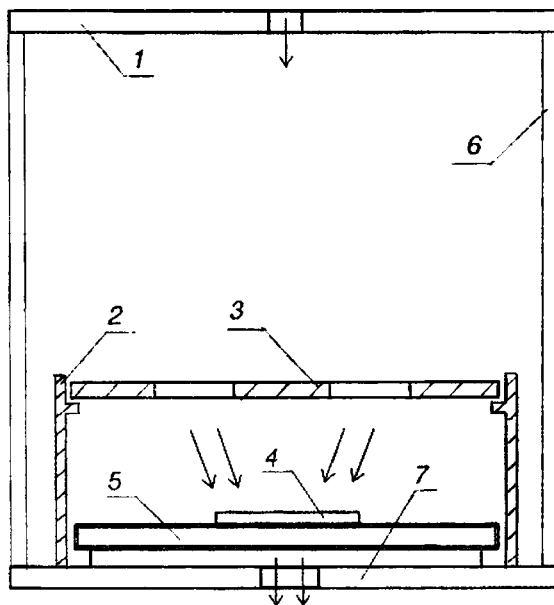


Рис. 1. Реакционно-разрядная камера. 1 – потенциальный ВЧ электрод, 2, 3 – детали локализатора разряда, 4 – подложка, 5 – платформа из кварцевого стекла, 6 – стенка камеры (кварцевый цилиндр), 7 – заземленный электрод.

На рис. 2 представлены типичные для полученных на подложках кремния пленок спектры Резерфордского обратного рассеяния ионов гелия. Физико-математическая обработка представленных спектров дает следующее содержание элементов: для образца 1 (соответственно спектр 1) Fe – 40 ат. % и O – 60 ат. %; для образца 2 (спектр 2) Fe – 25 ат. %, O – 40 ат. %, N – 20 ат. %, H – 15 ат. %. Учитывая относительно слабую чувствительность спектра к содержанию азота в данных условиях анализа и еле заметную приподнятость спектра 1 в области азотного пика, можно с большой долей уверенности предполагать, что и в первом образце содержится несколько атомных процентов азота. Расчетное количество атомов в пленке для первого образца $6,5 \cdot 10^{17} \text{ ат./см}^2$, для второго $1,7 \cdot 10^{17} \text{ ат./см}^2$, соот-

ветственно толщина пленок составила величину около 70 нм. Данные образцы пленок были получены в сходных условиях, изменялось лишь соотношение азота и метанола в рабочей газовой смеси. Выяснения влияния параметров проведения процесса на состав и иные характеристики пленок оксинитрида железа – предмет будущих исследований. На основе приведенных результатов можно заключить, что данный способ формирования пленочных покрытий позволяет получать пленки различного состава от почти чистого гематита (Fe_2O_3) до оксинитрида со значительным содержанием азота.

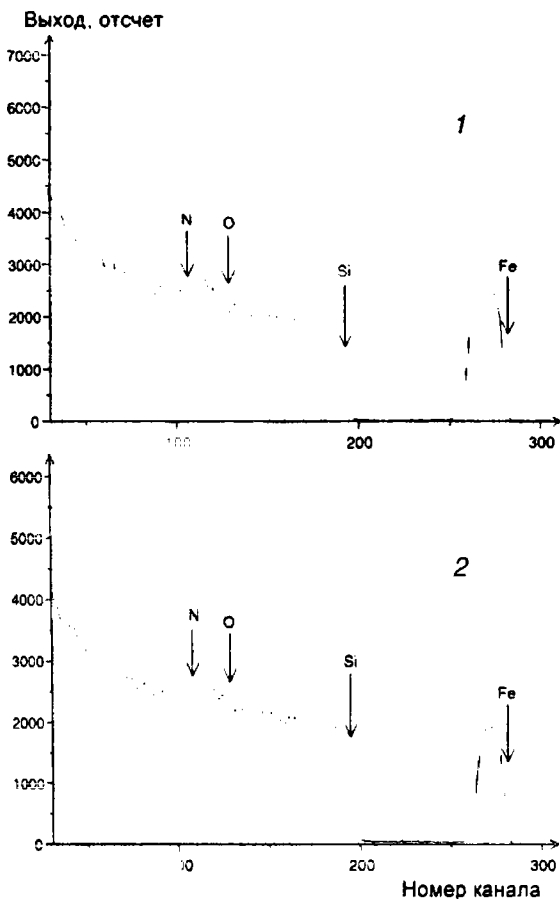


Рис. 2. Энергетические спектры резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия от пленок оксинитрида железа, нанесенных на кремниевой подложке.

Механизм формирования пленок представляется следующим. В плазме в результате процесса диссоциации молекул метанола генерируются радикалы OH и CH_xOH , которые хемосорбируются на стальной поверхности деталей локализатора разряда с образованием гидроокиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$, температура плавления которой составляет величину порядка 150-200 °С. Т.к. газовая температура плазмы имеет величину около 300-400 °С, то возгонка молекул гидроокиси железа идет достаточно интенсивно, то есть реализуется процесс плазмохимического травления стали, следы эрозии заметны на краях отверстий крышки локализатора, где процесс травления идет наиболее интенсивно. Осажденные на поверхности подложки молекулы $\text{Fe}(\text{OH})_2$, как

известно, при температуре выше 200 °С разлагаются с образованием молекул Fe_2O_3 , кроме того, они подвергаются воздействию химически активного азота (колебательно возбужденных молекул азота и молекулярных ионов), в результате этих процессов и формируется пленка оксинитрида железа. То, что в рассматриваемом процессе главенствующее место занимает именно плазмохимическое травление железных деталей, а не их распыление под действием ионной бомбардировки, подтверждают следующие экспериментально установленные факты: формирование пленок не происходило при использовании вместо метанола линейного гексана $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, ацетонитрила CH_3CN или ацетона CH_3COCH_3 , т.е. необходимо наличие радикалов OH , отсутствие которых не компенсируется добавками кислорода; иногда, при отжиге камеры после многодневного простоя в азотной или воздушной плазме были сформированы пленки оксинитрида железа за счет очевидно десорбции молекул воды со стенок камеры, в последующих процессах этого результата не наблюдалось. Проведенные эксперименты с заменой азота на воздух при осуществлении процесса нанесения покрытия дали тот же результат по качеству пленок, однако при отсутствии метанола в рабочей газовой смеси пленки не формировались, эти данные также подтверждают правильность изложенных выше суждений о механизме процесса.

Трибологические фрикционные испытания полученных пленок по методу "палец-поверхность" проводились на трибометре ТAU-1М в условиях сухого трения [2]. Коэффициент трения и износостойкость пленок определялись при возвратно-поступательном скольжении, выполненном при комнатной температуре (22 ± 1 °С) и относительной влажности ($50 \pm 5\%$). Скорость движения столика с образцом составляла 4 мм/с, закругленный индентор был выполнен из твердого сплава ВК8 (твёрдость 87,5 НRC), нагрузка при испытаниях составляла 1 Н. Коэффициент трения по пленке составил величину около 0,35, приблизительно такую же как у монокристаллического кремния, что говорит о близости этих материалов по твердости. Сравнительные испытания на износостойкость полученных пленок с высококачественными пленками термического оксида и нитрида кремния, показали их близость по данному параметру.

Для осуществления спектрофотометрирования пленок оксинитрида железа проведено их выращивание на стеклянных подложках такой же толщины (0,5 мм), что и кремниевые пластины. Спектрофотометрирование выполнено с использованием спектрометра S100, который подключается к USB-порту компьютера. Квазипараллельный пучок света для зондирования пленок создавался линзой и галогенной лампой накаливания мощностью 20 Вт. Полученные типичные спектры пропускания и отражения (рис. 3) свидетельствуют, что нанесенные пленки имеют значительное поглощение в видимом диапазоне длин волн и граница пропускания находится в области 400 нм. Коэффициент пропускания стеклянной подложки имел величину 92-93 %.

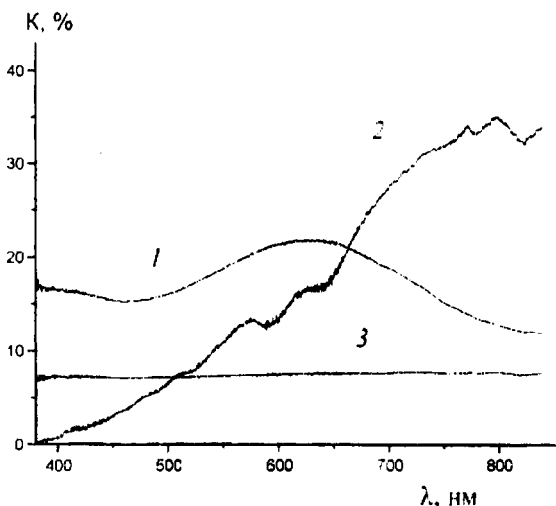


Рис. 3. Спектр отражения 1 и пропускания 2 пленки оксинитрида железа на стеклянной подложке, а также спектр отражения самой подложки 3.

Испытание данной пленки на электропроводность показало, что она не является диэлектриком, а имеет удельное сопротивление порядка 1 Ом/см. Определена температурная зависимость электросопротивления в диапазоне от 16 до 120 °С, она оказалась типично полупроводниковой, т.е. электросопротивление монотонно падало с ростом температуры. Температурный коэффициент сопротивления составил довольно значи-

тельную величину около 0,7 %/градус. Полученные оптические и электрофизические характеристики пленки дают основание считать, что мы имеем дело с полупроводниковым материалом, модификацию и системное изучение свойств которого по-видимому целесообразно в будущем проводить.

Заключение

Реализованный процесс нанесения пленок оксинитрида железа в ВЧ разряде по своему механизму является преимущественно плазмохимическим и включает две основные стадии: плазмохимическое травление стальных деталей локализатора разряда и плазмохимический синтез оксинитрида железа на подложке.

Процесс по своим техническим и экономическим характеристикам перспективен для практического использования. Сравнительные трибологические исследования выявили весьма хорошую износостойкость и адгезию пленок оксинитрида железа. Полученный материал является полупроводниковым.

Список литературы

1. Комаров Ф.Ф., Никифорова Н.Н., Лабуда А.А. и др. // Взаимод. излучений с твердым телом: Материалы IV Международной конференции. – Мн., 2001. – С.82.
2. Углов В.В., Кулешов А.К., Новицкая М.В., Дуб С.Н. // Трение и износ. – 2003. Т. 24, № 6. – С.673.

OXYNITRIDE IRON FILMS SYNTHESIZED BY RF PLASMA DISCHARGE

N.N.Nikiforenko, A.A.Labuda, E.B.Boiko, P.G.Yurevich, V.P.Bondarionok, M.V.Astashymskaya
Belarussian State University, Minsk, Kurchatova, 1, tel. 278-90-27, e-mail: spectr@bsu.by

The realized process of growing oxynitride iron films in RF discharge at use in quality working gas of a mix methanol vapor with nitrogen or with air on the mechanism is mainly plasma chemical and includes two basic stages: plasma chemical etching of steel details of a localizer of the discharge and plasma chemical synthesis oxynitride iron on a substrate.

Process under the technical and economic characteristics is perspective for practical use. The mechanism of formation films was considered. Is investigated their elements structure some optical and electro-physical properties. Comparative tribological researches have revealed rather good wear resistance and adhesion oxynitride iron films.

ФОРМИРОВАНИЕ СОДЕРЖАЩИХ Фуллерены Углеродных пленок с помощью Импульсных мощных ионных пучков

А. В. Петров¹⁾, А. И. Рябчиков¹⁾, В. К. Струц¹⁾, Ю. П. Усов¹⁾, В. П. Арефьев²⁾

¹⁾ Научно-исследовательский институт ядерной физики,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 2а, тел. 3822 427959,
факс: 3822 423934, E-mail: struts@npi.tpu.ru

²⁾ Томский политехнический университет, пр. Ленина, 2а, тел. 3822 563502

Формирование тонкопленочных углеродных покрытий проводилось осаждением на кремниевые подложки абляционной плазмы, генерируемой при воздействии импульсных мощных ионных пучков на графитовые мишени при различных условиях осаждения покрытий. Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) определялось содержание в осажденных пленках алмазоподобного углерода (sp_3 -связь), кристаллического графита (sp_2 -связь) и аморфной фазы углерода. Содержание кристаллической фазы углерода в виде фуллеренов C_{60} и C_{70} составляло 30-70% в зависимости от условий осаждения пленки, и прежде всего, в зависимости от расстояния от графитовой мишени до подложки. Измерена нанотвердость покрытий, показана её зависимость от расстояния между мишенью и подложкой при осаждении покрытия.

Введение

Пленки аморфного углерода обладают хорошими трибологическими свойствами: большой твердостью и низким коэффициентом трения, что приводит к значительному увеличению износостойкости изделий с такими покрытиями [1,2]. Пленки алмазоподобного углерода с sp_3 -связью имеют большую механическую прочность, низкий коэффициент трения, высокую устойчивость к коррозии, хорошие изоляционные, оптические свойства, что позволяет применять их как защитные пленки, как вибропластины в источниках звука, в бытовых водяных насосах и т.д. [3]. Еще более широкие возможности применения находит аллотропическая форма углерода в виде фуллеренов C_{60} и C_{70} и нанотрубок: для создания сверхпроводящих материалов, в микроэлектронике, в солнечных батареях, в логических и запоминающих устройствах, как магнитные нанокмолитные материалы для записи и хранения информации, в качестве основы для производства энергоемких аккумуляторных батарей, в качестве пористого материала для фильтров, в медицине и фармакологии и т.д. [4,5,6]. Углеродные нанотрубки хорошо зарекомендовали себя в экспериментах по использованию их в качестве покрытия, способствующего образованию более плотной и однородной алмазной пленки [7].

Один из наиболее перспективных методов получения тонкопленочных углеродных покрытий основан на сверхбыстром осаждении на подложке высокоплотной, обладающей большой тепловой энергией абляционной плазмы, генерируемой при воздействии на мишень импульсных мощных ионных пучков (МИП) [8-10]. Ключевым параметром такого процесса является темп осаждения, определяющий условия формирования тонкой пленки и, следовательно, ее структуру и свойства. Ранее [11] было показано, что с уменьшением вышеуказанного параметра в диапазоне от ~40 нм/имп. до ~2 нм/имп. Происходит непрерывное улучшение адгезионных и ряда физико-механических характеристик покрытий из различных материалов, включая углеродные пленки.

В данной работе приводятся результаты исследования содержания алмазоподобной фазы

углерода, кристаллического и аморфного графита, относительного содержания фуллеренов C_{60} и C_{70} в тонкопленочных покрытиях, полученных при абляции графитовых мишеней различной плотности, в зависимости от темпа осаждения. Происходящие изменения в составе отслеживались также на измеряемой нанотвердости покрытий.

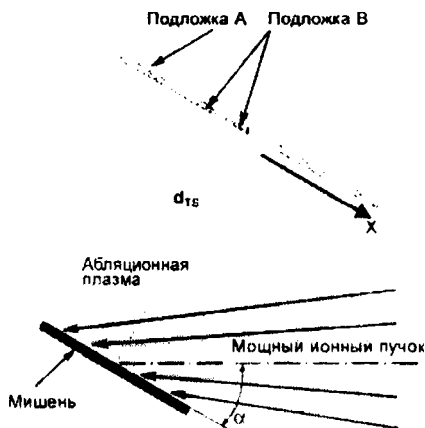


Рис. 1. Схема нанесения покрытий. Подложка А – стекло, подложка В – кремний, d_{TS} – расстояние от мишени до подложки.

Эксперимент

Для создания абляционной углеродной плазмы использовался МИП (60% H^+ , 40% C^{+n} , $n=1, 2$, 500 кэВ, 100 нс, ~ 8 Дж/см²), генерируемый в В_r-диодде с конической фокусировкой. Схема нанесения покрытий показана на рис.1. Графитовые мишени диаметром 50 мм с плотностью $\rho_1 = 1,68$ г/см³ и $\rho_2 = 1,77$ г/см³ располагались под углом $\alpha = 40^\circ$ к оси ионного пучка. Подложки из Si размером 10x10 мм устанавливались на стеклянную пластину, на которой фиксировалась полная картина осаждения. Формирование покрытия осуществлялось при комнатной температуре в вакууме ~ $5 \cdot 10^{-6}$ Торр, создаваемом криогенной системой откачки. Изменение темпа осаждения достигалось варьированием расстояния d_{TS} между мишенью и подложкой в пределах 100-220 мм, а при фиксированном d_{TS} – использованием периферийных областей потока плазмы. Необходимая

толщина покрытий, измеряемая интерферометром Линника, задавалась числом импульсов ионного тока. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводился на дифрактометре "Shimadzu 6000" на $\text{Cu K}\alpha$ излучении в геометрии скользящего пучка под углом $\theta = 5^\circ$. Нанотвердость измерялась CSEM-нанотвердомером.

Результаты

На рис.2 представлена рентгенограмма пленки углерода толщиной $t = 0,175$ мкм, осажденной распылением графита с плотностью $\rho = 1,77$ г/см³, расстояние от мишени до подложки составляло $d = 170$ мм. Покрытие состоит из аморфного углерода (30–40%), орторомбической фазы фуллерена C_{70} и кубической фазы C_{60} (пространственные группы 202 и 205). Соотношение количества фуллеренов $\text{C}_{60}:\text{C}_{70}$ равно 62:38. Присутствуют пики, соответствующие наличию углеродной фазы со структурой алмаза в количестве не более 5%. Оценка размеров частиц по среднему размеру области когерентного рассеяния (ОКР) составляет 40 – 50 нм.

В таблице представлены основные результаты РСА углеродных покрытий, осажденных на различных расстояниях мишень - подложка, в центре и на периферии при использовании двух марок графитовой мишени, а также нанотвердость покрытий, измеренная по методу Виккерса при нагрузке на алмазный индентор 1 мН.

Видно, что в представленных образцах общее содержание фуллеренов C_{60} и C_{70} изменяется в пределах ~30-70%. Из-за малого количества алмазной фазы сказать определенно об оптимальных условиях ее образования не представляется возможным. Изменения в составе покрытий носят характер конкуренции между аморфной и кристаллической фазами углерода. С уменьшением темпа осаждения коррелирует лишь увеличение относительного содержания фуллерена C_{60} , тогда как изменения количества аморфного углерода в составе покрытия не носят столь однозначный характер. Это можно пояснить следующим образом. С увеличением расстояния мишень-подложка за счет угловой расходимости уменьшаются темп осаждения и температура абляционной плазмы, что, соответственно, уменьшает степень нагрева подложки. Это положительный фактор, как отмечается в [12], для образования мелкозернистой кристаллической структуры вплоть до аморфного состояния. Для первой группы образцов № 1-4 с относительно небольшим по абсолютному значению темпом осаждения ~ 2,8-7,4 нм/имп, приводящим к меньшему нагреву подложки, характерны высокие скорости 10^8 - 10^9 К/с остывания поверхностного слоя [12]. Вследствие этого с уменьшением темпа роста пленки в ее составе доминирует (до ~70%) аморфная фаза углерода.

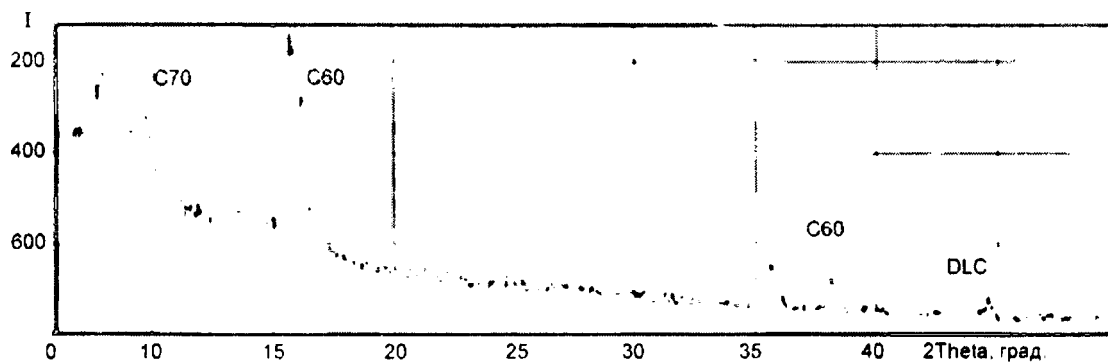


Рис.2. Рентгенограмма пленки углерода №7 толщиной 0,175 мкм.

Таблица 1. Результаты РСА углеродных покрытий

№ образца	Плотность графита г/см ³	Темп осаждения нм/имп	Толщина покрытия мкм	Расстояние мишень-подложка мм	Соотношение фаз $\text{C}_{60}:\text{C}_{70}$	Алмазная фаза %	Аморфная фаза %	Нанотвердость Виккерс
1	1,68	7,4	0,22	170, центр	15 : 85	5	50	900
2	1,68	5,0	0,15	170, периф.	10 : 90	1	40	1837
3	168	3,4	0,135	220, центр	60 : 40	1	70	960
4	168	2,8	0,11		60 : 40	1	70	3034
5	177	20,7	0,207	220, периф.	22 : 78	-	50	154
6	177	17,5	0,158	100	60 : 40	1	30-40	556
7	177	13,2	0,175	140 170	62 : 38	5	30-40	898

Для второй группы образцов № 5-7 темп осаждения ~13,2-20,7 нм/имп значительно выше, как и степень нагрева подложки, что с учетом высокого скрытого тепловыделения при кристаллизации более толстой пленки, затягивает этот процесс. В этих условиях наблюдается преобладающее образование кристаллической фазы углерода.

Отметим, что для обеих групп образцов нанотвердость растет с уменьшением темпа осаждения, однако не отражает изменений в фазовом составе покрытий. Основное влияние в данном случае на характер изменения нанотвердости оказывают внутренние растягивающие напряжения в тонких пленках, возникающие по причине различия между коэффициентами линейного расширения тонкой пленки и подложки, ведущие также к уменьшению адгезии [11]. Этот эффект проявляется сильнее для больших разностей температур между подложкой и горячей плазмы и соответствует в нашем случае группе образцов № 5-7, для которых абсолютные значения нанотвердости существенно ниже.

Заключение

Проведено осаждение тонкопленочных углеродных покрытий на кремниевые подложки из абляционной плазмы, генерируемой при воздействии импульсных МИП на мишени из графита различной плотности. Показано, что в составе тонкопленочных покрытий содержится до 5% алмазоподобной фазы углерода, фуллеренов C_{60} и C_{70} в количестве ~ 30-70% в зависимости

от условий осаждения и аморфный графит. Соотношение фуллеренов $C_{60}:C_{70}$ растет с уменьшением темпа осаждения пленок. Характер изменения нанотвердости покрытий не отражает изменений в фазовом составе и определяется возникающими внутренними напряжениями в тонких пленках, что находит свое подтверждение в росте нанотвердости с уменьшением темпа осаждения.

Список литературы

1. Tsai H. and Body P. // J.Vac.Sci.Technol. - 1987. - A5. - P.3287.
2. Hiroyuki H., Takayuki Y., Takashi T. // IEEE Trans. Magn. - 2001. - 37. - № 4. - P.1789.
3. Tamba M., Kawamura K., Okazaki K. and Amemiya H. // Jpn. J. Appl.Phys. - 2001. - V.40. - P.1064.
4. Чурилов Г.Н. // ПТЭ. - 2000. - №1. - С.5.
5. Елецкий А.В. // УФН. - 1997. - Т.167. - №9.
6. Федоров А.С., Овчинников С.Г. // ФТТ. - 2004. Т.46. - Вып.2. - С.563.
7. Wang K. et al. // Science Bull. - 1995. - №40. - P.1245.
8. Rey D.J., Davis H.A., Olson J.C. et al. // J. Vac. Sci. Technol. 1997. - A15(3) - P.1089.
9. Yatsui K., Jiang W., Suematsu H. et al. // Jpn.J. Appl. Phys. - 2001. - V.40.- P.929.
10. Struts V.K., Zacoutaev A.N., Matvienko V.M., et al. // Surf. and Coat. Technol. - 2002. - 158-159. - P.494.
11. Ryabchikov A.I., Matvienko V.M., Petrov A.V. et al. // Proc. 15-th Intern. Conf. BEAMS'2004, St.Pet., -2004. - P.356.
12. Renk T.J., Provencio P.P., Prasad S.V. et al. // Proc. of the IEEE, New-York. -2004. -V.92. -P.1057.

FULLEREN CONTAINING CARBONIC FILM DEPOSITION BY POWER ION BEAMS

A.V.Petrov¹, A.I.Ryabchikov¹, V.K.Struts¹, Yu.P.Usov¹, V.P.Artyev²

¹Nuclear Physics Institute, Lenin ave., 2a, Tomsk, 634050, Russia,

²Tomsk Polytechnic University, Lenin ave., 30, 634050, Russia

Carbonic thin films can be used in microelectronics, superconductors, solar batteries, logic and memory devices for increasing the processing tool wear-resistance, as magnetic nanocomposite materials for the record and storage of information etc. The contains the research results of depositing carbonic thin films on silicon substrates using ablation plasma, generated by the influence of pulsed power ion beams (H^+ -60%, C^+ -40%, $E = 500$ keV, $\tau = 100$ ns, density to 8 J/cm²) on graphitic targets. The content of crystalline diamond-like carbon (sp_3 -bond), crystalline and amorphous phases of carbon(sp_2 -bond) was determined by means of laser X-ray structure. It turned out that the content of crystalline diamond phase in a film deposited under various conditions does not exceed 5%. A substantial amount (30-70%) of carbon crystalline phase in the form of C_{60} and C_{70} fullerenes was discovered. It is shown that the content of fullerenes and the ratio between the amount of C_{60} and C_{70} greatly depend on the conditions of carbonic film deposition and above all on the distance from graphitic target to silicon substrate. This distance determines both film deposition rate and cooling degree of plasma generated on the substrate, which causes change in the condition of film crystallization.

УДАЛЕНИЕ ФОТОРЕЗИСТИВНЫХ МАСОК С ПРИМЕНЕНИЕМ БЫСТРОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

В.А.Пилипенко, В.Н.Пономарь, В.А.Горушко
НПО «Интеграл», 220108, Минск, ул. Корженевского, 12
Тел. 2123741, e-mail: office@bms.by

Проведен анализ основных методов удаления фоторезистов, используемых в микроэлектронике. Исследована возможность использования для этих целей быстрой термической обработки и представлены результаты анализа поверхности кремния и алюминия после его снятия. Все результаты рассмотрены в сопоставлении с традиционными методами удаления фоторезистов, применяемыми в технологии создания сверхбольших интегральных схем.

Введение

В настоящее время в технологическом процессе создания сверхбольших интегральных схем (СБИС) для удаления фоторезиста используются химические, физико-химические и физические методы. Основными технологическими приемами при этом являются либо его обработка в соответствующих растворителях, либо комплексная с применением окислителей.

Пленки позитивных фоторезистов легко удаляются обычным растворением в ацетоне, диоксане, диметилформамиде или водно-щелочных растворах. Однако если процессу травления предшествовала достаточная для термолиза температурная обработка, то он значительно усложняется и вызывает необходимость применения окислителей, либо механического воздействия. В качестве примера можно привести широко распространенный процесс удаления фоторезиста в органических растворителях (смеси диметилформамида и моноэтаноламина) с наложением в некоторых случаях ультразвукового поля, например, при формировании металлизации. Несмотря на такое сочетание химического способа с механическим воздействием в ультразвуковом поле не всегда удается обеспечить полноту его снятия.

Позитивные фоторезисты, которые до травления имели температуру сушки до 110 °С, легко удаляются с поверхности пластины в слабощелочных растворах, если до обработки фоторезист облучался ультрафиолетовым светом.

Увеличение времени и температуры обработки пленок позитивных фоторезистов вызывает необходимость использования чистых окислителей либо смеси растворителей с окислителем и ПАВ. Действие окисляющих реагентов направлено на разрушение пленок фоторезиста. Однако их применение весьма ограничено возможной коррозией материала подложки. Коррозионное действие таких составов увеличивается, если два металла схемы с разными электрохимическими потенциалами находятся в контакте друг с другом. Несмотря на это данный метод в настоящее время широко используется. Для подложек, поддерживающих действие окислителя, применяют кислоту Каро (смесь равных частей концентрированной серной кислоты и 30%-ной перекиси водорода). Снятие фоторезиста происходит при температуре 100 °С в пероксомоносерной кислоте Каро, которая окисляет и разрушает пленку фоторезиста, переводя ее в раствор].

Для повышения эффективности удаления фоторезиста и продления срока действия пероксомоносерной кислоты Каро концентрированную серную кислоту до смешивания с перекисью водорода подогревают до температуры 60 °С. Это приводит к необходимости применять более высокую температуру (150 °С) для удаления фоторезиста. Однако эти меры не позволяют устранить существенный недостаток этого метода – резкое снижение эффективности удаления фоторезиста с разложением кислоты Каро. Кроме того, этот метод характеризуется высокой материалоемкостью и вредным воздействием на окружающую среду.

Существует способ удаления фоторезиста основанный на использовании для этих целей перекисно-аммиачных растворов. Однако он не обеспечивает требуемой чистоты поверхности, поскольку при недостаточной концентрации аммиака фоторезист не удаляется, а окислительные процессы недостаточно эффективны из-за быстрого разложения перекиси водорода. Если после плазмохимического снятия фоторезиста провести обработку поверхности в перекисно-аммиачном растворе, то ее анализ методом Оже-спектроскопии показывает высокое содержание на ней углерода.

Известен способ Лурье, в котором удаление фоторезиста проводится в смеси моноэтаноламина и перекиси водорода. Однако и ему присущи те же недостатки, что и в случае использования для этих целей кислоты Каро.

В настоящее время для удаления фоторезиста с подложек без металла широко используется раствор азотнокислого аммония в концентрированной серной кислоте.

Наряду с химическими широко применяются и плазмохимические методы удаления фоторезиста (ПХУФ), которые в значительно меньшей степени зависят от предварительной обработки, чем указанные выше. Плазмохимический способ снятия фоторезиста заключается во взаимодействии его с кислородом, в результате чего образуется двуокись углерода, вода и другие летучие окислы. Однако данный метод недостаточно эффективен при проведении его после имплантации бора, фосфора, сурьмы и других ионов при больших дозах и высоких энергиях. В этом случае на пластинах остаются зольные остатки, представляющие собой сложные нелетучие полимерные соединения, которые не удаляются даже после трехкратного увеличения времени обработки в плазме. Это объясняется тем, что маскирующие

слои фоторезиста после ионного легирования приобретают новые свойства, не присущие им в обычном состоянии, – повышенную механическую и химическую стойкость, потерю прозрачности и др. Поэтому зольные остатки фоторезиста на пластинах после ПХУФ можно рассматривать как нелетучие органические соединения с очень прочными химическими связями, образующиеся при разложении полимеров.

Основная часть

Анализ основных методов удаления фоторезистов, используемых в микроэлектронике, показывает, что до настоящего времени не удалось найти универсальные методы для проведения данной операции. В связи с этим представляет интерес рассмотреть возможность применения для этих целей методов быстрой термической обработки (БТО).

Для определения качества поверхности кремния и алюминия после удаления фоторезиста методами БТО и плазмохимического травления с последующей химической обработкой (стандартная обработка) в темном поле микроскопа определялась плотность светящихся точек и зольных остатков. Кроме того, проводился сопоставительный анализ качества поверхности кремния и алюминия методом Оже-спектроскопии. Удаление фоторезиста методом БТО осуществлялось путем обработки пластин с нерабочей стороны излучением ксеноновых ламп с длительностью импульса 50 мс при плотности энергии от 60 до 120 Дж/см² и излучением галогенных ламп с длительностью импульса от 1.4 до 8 с при плотности мощности 35 Вт/см². Это обеспечивало нагрев кремниевых пластин от 400 до 1200 °С.

Проведение данных исследований показало (рис. 1), что плотность светящихся точек после БТО импульсами миллисекундной и секундной длительности почти на порядок меньше, чем при стандартной обработке, а количество зольных остатков на поверхности подложки меньше в 2 раза. Это означает, что сублимация фоторезиста при БТО обеспечивает более полное его удаление с поверхности пластины, чем в случае стандартной обработки. Кроме того, при таком нагреве идет удаление и неорганических загрязнений за счет их сгорания при столь высоких температурах, например, осевших пылинок или других дефектов. При этом, наилучшие результаты имеют место при обработке импульсами секундной длительности, поскольку эффективное время нагрева при таких длительностях импульса выше, чем при использовании импульсов миллисекундной длительности.

Сравнительный анализ Оже-спектров поверхности кремния и алюминия после удаления фоторезиста методом БТО и стандартным способом проводился по соотношению Оже-пиков основных атомарных компонентов Si⁰, Al⁰, Si⁺, Al⁺, C, O (атомарно чистым элементам Al и Si соответственно обозначение Si⁰, Al⁰, а связанному состоянию – Si⁺, Al⁺). Проведенные исследования показали, что удаление фоторезиста методом БТО имеет различную эффективность и зависит как от

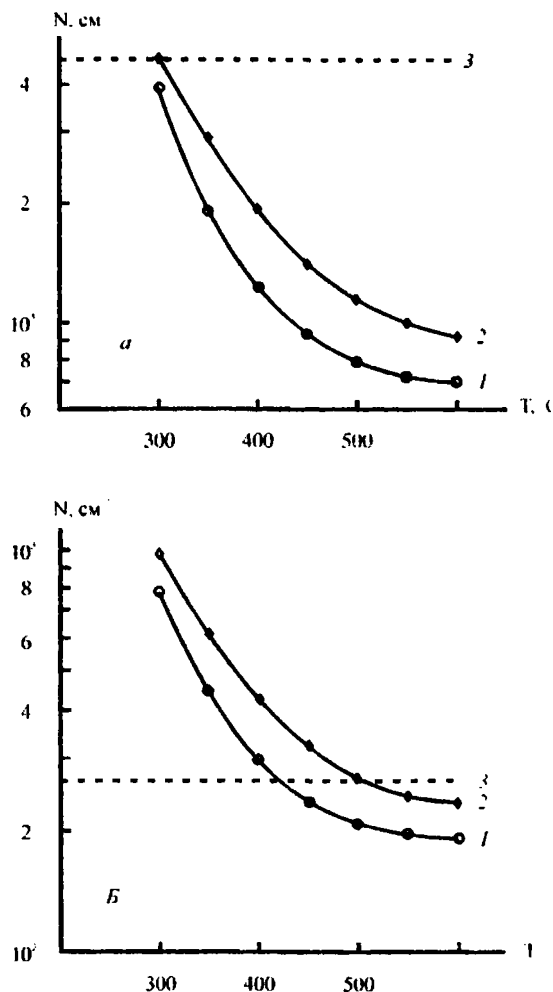


Рис. 1. Зависимость плотности светящихся точек а и зольных остатков б после удаления фоторезиста с применением БТО импульсами секундной – 1 и миллисекундной – 2 длительностей от температуры обработки; 3 – плотность дефектов после стандартного метода удаления фоторезиста.

исходного состояния обрабатываемой поверхности, так и от режимов самого процесса БТО. После удаления фоторезиста путем БТО наблюдается уменьшение пика С по сравнению с плазмохимическим удалением фоторезиста (ПХУФ) и последующей химической обработкой, что указывает на эффективную сублимацию органических загрязнений с обрабатываемой поверхности. При этом более эффективное его уменьшение происходит при обработке импульсами секундной длительности из-за более продолжительного времени их воздействия на поверхность. Появление же пиков Si⁰ и Al⁰, которые имеют большую величину при обработке импульсами секундной длительности, указывает на уменьшение связанных и увеличение свободных связей на поверхности после БТО. Кроме того, наблюдается незначительное изменение пика О, что, по-видимому, связано как с уменьшением на поверхности пленки концентрации группы OH, так и удалением с нее влаги. Это подтверждает тот факт, что толщина пленки Al₂O₃ на алюминии, как показали эллипсометрические измерения, не зависит от способа удале-

ния фоторезиста и остается постоянной. В то же время высокотемпературный нагрев при использовании БТО вызывает как испарение влаги с поверхности пленки, так и разрыв связей группы ОН с алюминием и их удаление с поверхностного слоя, что приводит к увеличению свободных связей и вызывает появление пиков Si^0 и Al^0 . Такой процесс особенно эффективен при удалении влаги и группы ОН из межзеренных границ, поскольку при использовании химической обработки он затруднен из-за сложности проникновения туда химических реагентов.

Заключение

Таким образом, БТО импульсами миллисекундной и секундной длительности может с успехом применяться для удаления фоторезиста с поверхности различных материалов, обеспечивая при этом более высокое качество ее отчистки по сравнению с ПХУФ и последующей химической обработкой. При этом эффективность обработки импульсами секундной длительности выше, поскольку в этом случае время нагрева образцов значительно больше, чем при использовании импульсов миллисекундной длительности.

PHOTORESISTIVE MASKS STRIPPING WITH APPLICATION OF HIGH - SPEED THERMAL TREATMENT

V.A.Pilipenko, V.N.Ponomar, V.A.Gorushko

Research and Production Corporation «Integral», Korzhenevskogo st., 12, Minsk, 220108

Phone: 2123741, E-mail: office@bms.by

Analysis was carried out of the main methods of the photoresists stripping, used in the microelectronics. A possibility was analyzed of application for these purposes of the high – speed thermal treatment with presentation of the analysis results of the Silicon and Aluminium surfaces after its stripping. All results are considered in comparison with the traditional methods of the photoresists stripping, applied in the technology of creation of the super-large integrated circuits.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ОСАЖДЕНИЕМ ПОЛИ-*l*-КСИЛИЛЕНА

Ю.М.Плескачевский¹⁾, Е.М.Толстопятов¹⁾, В.Ф.Реутов²⁾, В.М.Станкевич¹⁾, С.В.Паркалов¹⁾,
П.Н.Гракович¹⁾, В.П.Селькин¹⁾, М.Ф.Микляев²⁾, Л.И.Кравец²⁾

¹⁾ Государственное научное учреждение «Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси», 246050, г. Гомель, ул. Кирова, 32а, stankevich_v@mail.ru

²⁾ Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, 141980, г. Дубна, Московская область

Показана возможность формирования равнотолщинных покрытий из поли-*l*-ксилилена, а также полимерных микро-структур (микротрубочек) методом шаблонного синтеза на базе трековых ПЭТФ-мембран. Исследована возможность управления характеристиками трековых мембран путем регулирования массы поли-*l*-ксилилена и, соответственно, толщины ППК-покрытия.

Введение

В настоящее время трековые мембраны (ТМ), отличающиеся правильной, строго контролируемой геометрией пористой структуры, занимают особое место не только в процессах микрофильтрации [1,2], но и в области ионно-трековой нанотехнологии [3]. Использование полимерных ТМ в ионно-трековой нанотехнологии, как матриц-шаблонов, позволяет формировать микро- и наноструктуры из различных материалов, в частности, полимерных нанопроволок и микротрубок. Однако кинетические и структурные закономерности формирования полимерных микро- и наноструктур на ТМ, а также их физико-химические и другие свойства пока слабо изучены. Поэтому несомненный научный и практический интерес представляет проведение исследований, направленных на установление общих закономерностей полимеризации мономеров различного химического строения на полимерных шаблонах, а также изучение структуры и свойств микро- и нанополлимерных материалов. В работе [4] была предпринята попытка формирования в ТМ покрытия из полипиррола методом окислительной полимеризации мономера. Однако полученные этим методом структуры представляют собой микрощепочки, тогда как получение полых элементов данным методом весьма затруднительно.

Целью настоящей работы являлась разработка эффективного способа формирования однородных полимерных микро-структур, а также метода модифицирования параметров капиллярно-пористой структуры трековых мембран.

Для реализации поставленных выше целей использовался метод пиролизической полимеризации циклоди-*l*-ксилиленов (ЦДПК), имеющий широкие перспективы по применению поли-*l*-ксилиленовых покрытий (ППКП). Они имеют определенные преимущества перед традиционными методами получения покрытий:

1) образование покрытия из газовой фазы происходит без промежуточного образования жидкого состояния. Вследствие этого не возникают силы поверхностного натяжения, характерные для обычных методов нанесения покрытий, вызывающие их отслаивание и разрушение вблизи острых краев и отверстий в субстрате. В результате улучшается конформность покрытия в щелях, отверстиях и т.п. Толщину покрытий можно

регулировать в широких пределах (от 0,1 до 250 мкм) в зависимости от их назначения;

2) ППКП формируются одновременно по всей поверхности субстрата, независимо от его профиля, и образуют на ней защитный однородный по толщине слой (вплоть до толщины 250 мкм). Образующееся покрытие воспроизводит микро-рельеф подложки с разрешением до 2400 линий/мм. Эта особенность дает возможность получать точные реплики с поверхностей сложного профиля (например, трековых мембран).

3) при нанесении покрытий традиционными методами, как правило, образуются микропустоты вследствие захвата пузырьков воздуха или инородных частиц. ППКП практически лишены этого недостатка;

4) образование ППКП происходит при температурах вблизи комнатной, что имеет существенные преимущества (особенно в микроэлектронике, имеющей низкий допустимый температурный предел). К преимуществам ППКП следует также отнести отсутствие стадии отверждения, необходимой для многих типов лакокрасочных материалов и протекающей, как правило, при повышенной температуре. Самопроизвольный характер полимеризации поли-*l*-ксилилена исключает необходимость использования катализаторов.

Важной особенностью ППКП является отсутствие в них внутренних напряжений, которые обычно возникают из-за различного значения коэффициентов термического расширения покрытия и субстрата в том случае, когда проводится отверждение при повышенных температурах [5].

Методика эксперимента

В качестве шаблона (матрицы) использовалась ТМ, полученная травлением треков тяжелых ионов криптона в полиэтилентерефталатной (ПЭТФ) пленке толщиной 20 мкм. Облучение ионами Кг с энергией 250 МэВ и флюенсом 2×10^5 см⁻² осуществлялось в ускорителе У-400 (ЛЯР ОИЯИ, г. Дубна, РФ). С целью сенсibilизации треков тяжелых ионов облученная пленка подвергалась УФ-обработке. Травление треков частиц до получения сквозных пор диаметром 5 мкм проводилось в растворе гидроксида натрия с последующей промывкой дистиллированной водой и сушкой в токе теплого воздуха [1].

Удельную производительность трековых мембран по газу находили по стандартной методике [6], продавливая газ (воздух) через мембрану при перепаде давления $2 \cdot 10^4$ Па. Расход газа измеряли при помощи поплавкового расходомера. Из величины газопроницаемости по соответствующей программе [7] рассчитывали газодинамический (эффективный) диаметр пор. Расчет производили по формуле Хагена-Пуазейля. Диаметр пор на поверхности образцов мембран определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа *JSM-840 (JEOL)* с разрешением 10 нм. Перед просмотром образцы напыляли в вакууме тонким слоем золота. В некоторых случаях проводили просмотр поперечных сколов образцов, что позволяло определять форму каналов пор. В этом случае мембраны предварительно охлаждали до температуры жидкого азота. Толщину мембран до и после модифицирования оценивали с помощью электронного измерителя толщины "Tesa Unit" (Австрия), точность измерений $\pm 0,1$ мкм.

Формирование однородных по толщине и структуре покрытий из поли-*n*-ксилилена (ППК) осуществлялось методом пиролитической полимеризации ЦДПК из газовой фазы (метод Горхэма) [8].

При формировании покрытия применялась экспериментальная установка (рис. 1), состоящая из вакуумных насосов (предварительный 6 и высоковакуумный 5) с системой клапанов, вакуумной камеры 3, системы управления процессом и контроля толщины пленки 4, пиролизатора 2 с сублиматором ЦДПК 1.

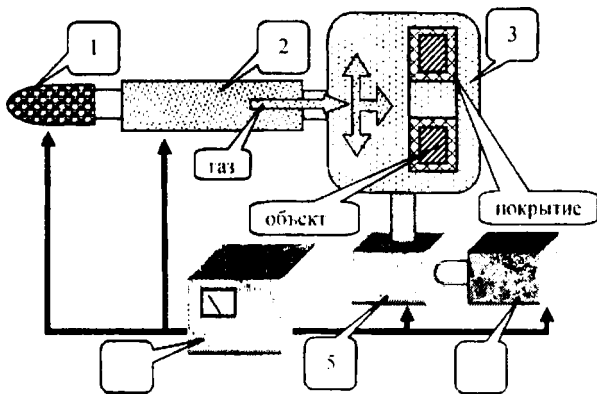


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для формирования ППКП (пояснение в тексте)

Результаты и их обсуждение

Адгезия ППК к поверхности ПЭТФ невысока, поскольку специальные методы повышения на этом этапе работы не использовались. Поэтому разрушение мембраны с покрытием при температуре жидкого азота происходит преимущественно по границе раздела ППК-ПЭТФ внутри пор. Это объясняет тот факт, что сквозного продольного излома трубочки из ППК, сформированной внутри поры, найти не удалось.

Видимый на рис. 2а излом начального участка ППК трубочки составляет около 20 % полной ее

длины, но на этом участке толщина стенок практически равномерна.

Аспектное отношение поры до осаждения покрытия менее 4, что не является большим для конформного покрытия на основе ППК при двусторонней подаче мономера в пору. Для оценки изменения толщины покрытия по длине канала использовалась модель осаждения конформных покрытий в узких каналах [9]. С использованием номограмм, полученных в этой работе, оценена максимальная неоднородность толщины покрытия на стенках поры – не более 20 %. Таким образом, при толщине покрытия на открытой поверхности мембраны 1,3 – 1,4 мкм толщина его в средней части поры не менее 1,1 мкм. Следует отметить, что метод получения ППК покрытий из газовой фазы позволяет достигнуть и более высокой однородности толщины покрытия путем изменения технологических режимов осаждения.

Представленные на рис. 2 и 3 электронно-микроскопические изображения ТМ исходной и модифицированной ППК показали, что однородные пленки ППК сформированы как на поверхности ТМ, так и внутри пор. Кроме того, на электронно-микроскопическом изображении ТМ в поперечном сечении обнаружено, что ППК образует внутри пор микротрубочки, толщина стенок которых соответствует толщине покрытия (таблица).

По-видимому, небольшая «бочкообразность» формы внутренней полости поры с покрытием как раз и является причиной некоторого различия результатов измерения диаметров по электронно-микроскопическим снимкам и диффузионным методом. Последний учитывает более низкое сопротивление средней части канала диффузионному потоку, в то время как первый определяет видимый просвет, т.е. наименьший диаметр поры в ее устье. Небольшое отклонение формы поры от цилиндрической в результате осаждения ППКП для многих применений мембран несущественно, тем более что наиболее узкие проходы образуются в устье поры, на внешних поверхностях мембраны. Что касается адгезии покрытия к поверхности ПЭТФ, то она может быть изменена в широких пределах путем использования специальных веществ, образующих подслои нанометровой толщины. В ряде случаев невысокая адгезия может быть выигрышным моментом, например, при изготовлении нанопроволок, изолированных оболочкой из ППК.

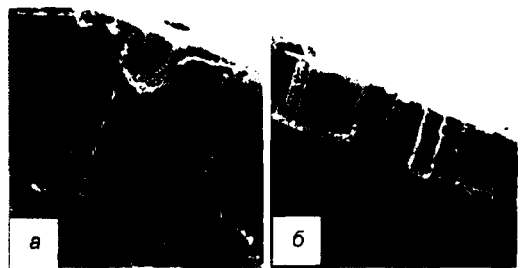


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения трековой мембраны с ППК-покрытием (относительная масса ППК – 1,62)

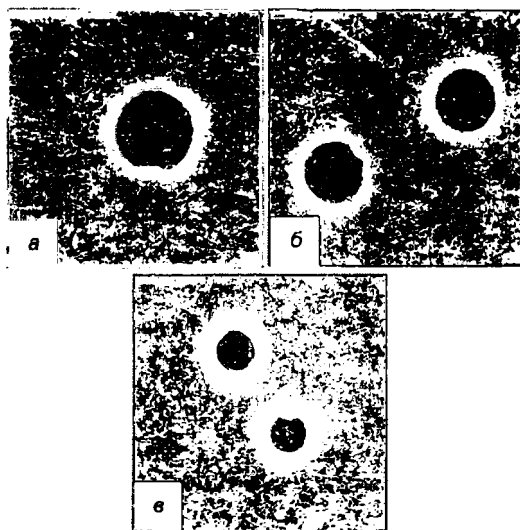


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение поверхности трековой мембраны исходной (а) и с ППКП: б - $M_{0,PPX} = 0,9$; в - $M_{0,PPX} = 1,95$

Таблица
Характеристики трековых мембран, модифицированных поли-*p*-ксилиленом, определенные с помощью РЭМ и диффузионного метода

Масса ППК, отн.ед.	Толщина мембраны, мкм	Параметр			
		Диаметр пор, мкм		Толщина покрытия, мкм	
		метод РЭМ	газо-динамический метод	метод РЭМ	измеритель толщины
0 (исх.)	17,7	5,0	5,0	0	0
0,9	19,0	3,8	4,0	0,6	0,6
1,95	20,5	2,3	2,6	1,4	1,4

Для оценки возможности регулирования параметров капиллярно-пористой структуры трековых мембран ППКП формировались при различных режимах. В таблице представлены результаты изменения диаметра пор ТМ и толщины мембран до и после модифицирования поли-*p*-

ксилиленом в зависимости от количества полимера. Сравнительная оценка показала, что покрытия, формируемые ППК, отличаются достаточно равномерной толщиной, как на поверхности, так и в порах ТМ.

Заключение

Таким образом, разработаны эффективный способ формирования однородных полимерных микроструктур и метод модифицирования параметров капиллярно-пористой структуры трековых мембран поли-*p*-ксилиленом. Показано, что максимальная неоднородность толщины ППКП на стенках пор ТМ составляет не более 20 %. При толщине покрытия на внешней поверхности мембраны 1,3 – 1,4 мкм толщина его в средней части поры – не менее 1,1 мкм. Установлено, что небольшая «бочкообразность» формы внутренней полости пор способствует повышению как селективности ТМ, модифицированных ППК, так и их производительности.

Список литературы

1. Флеров Г.Н. // Вестн. АН СССР. – 1984. – № 4. – С.35.
2. *Catalog Lab. 50. Nuclepore Corporation. Pleasanton.* – 1980. – P. 1–88.
3. Реутов В.Ф., Дмитриев С.Н. // Рос. хим. журнал. – 2002. – Т.46. – № 5. – С.74.
4. Добрецова Л.Ю., Ермолаев С.В., Милинчук В.К. // Радиационная химия: Тез. докл. 4-й Баховской конференции. – М., 2005. – С.43.
5. Кардаш И.Е., Пибалк А.В., Праведников А.Н. // Химия и технология высокомолекулярных соединений. – 1984. – Т.19. – С.66.
6. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. – М.: Мир, 1999. 513 с.
7. Овчинников В.В., Селезнев В.Д. // Измерит. техника. – 1989. – № 3. – С.12.
8. Gorham W.F. // J. Polym. Sci. – 1966, A. 1. – № 12. – P.3027.
9. Tolstopyatov E.M. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2002. – Vol. 35. – P.2723.

MODIFICATION OF TRACK MEMBRANES BY DEPOSITION OF POLYPARAXYLYLENE

Y.M.Pleskachevsky¹, E.M.Tolstopyatov¹, V.F.Reutov², V.M.Stankevich¹, S.V.Parkalov¹, P.N.Grakovich¹, V.P.Selkin¹, M.F.Miklaev², L.I.Kravets²

¹V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus
Kirov Street 32A, 246050 Gomel, Belarus, e-mail: stankevich_v@tut.by

²Joint Institute For Nuclear Research, Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, 141980 Dubna, Moscow region

The possibility of formation of even thickness polyparaxylylene (PPX) coatings as well as polymer microstructures (microtubes) by method of template synthesis based on track PETP membranes has been shown. The regulation of TM properties by PPX mass adjustment and PPX coating thickness, accordingly, has been investigated.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПГ-19Н-01 ПОСЛЕ ДУПЛЕКСНОЙ ОБРАБОТКИ

А.Д. Погребняк¹⁾, Ю.Н. Тюрин²⁾, Ю.А. Кравченко¹⁾, Д.Л. Алонцева¹⁾, С. Курода³⁾,
О.П. Кульментьева¹⁾, Ш.М. Рузимов⁴⁾, В.В. Понарядов⁵⁾

¹⁾Сумский институт модификации поверхности. Украина, 40002, г. Сумы-30, а/я 163,
e-mail: apogrebnyak@simp.sumy.ua

²⁾Е.О. Патона институт электросварки НАН Украины, ул. Боженко, 11, Киев, Украина

³⁾Национальный институт исследования материалов, Тсукуба, Ибараки, Япония

⁴⁾Национальный университет Узбекистана, Ташкент, Узбекистан

⁵⁾Белорусский Государственный университет, г. Минск, Беларусь

С помощью нескольких методов анализа: растровой электронной микроскопии с микроанализом (EDS), оптической микроскопии, рентгеноструктурного анализа, Резерфордского обратного рассеяния ионов (RBS), а также измерения микро- и нанотвердости, адгезии, коррозионной стойкости и износостойкости были исследованы образцы с покрытиями из ПГ-19Н-01 (Ni - основа; Cr 8±14%; Fe=5%; B=2,3%; Si=1,2±3,2%; C=0,5%), нанесенных на подложку из стали 3 (C=0,14...0,22%; Mn=0,4±0,65%; Si=0,15%) до и после облучения поверхности слоя покрытий. Обнаружено почти пятикратное увеличение микротвердости и нанотвердости, уменьшение уноса поверхности, увеличение адгезии покрытия к стали (подложка) и увеличение коррозионной стойкости. Показано, что изменение при трении физико-механических и химических свойств поверхности покрытий связано с образованием таких фаз: Ni₃B; Cr₃Ni₂; CrB₂; Ni; Mo уменьшением среднего размера зерен, заглаживанием рельефа поверхности.

Введение

Одним из наиболее перспективных и современных методов получения материалов являются комбинированные (дуплексные), гибридные (например, металлокерамика - металл) методы обработки материалов.

В первых работах нами [1-3] были исследованы структура и свойства порошковых покрытий на основе Ni - это, прежде всего, ПГАН-33 и ПГ-10Н-01, в которых была большая концентрация Cr и легирующих элементов Si, B, а основу составлял Ni. Было обнаружено изменение механических характеристик и фазового состава, которое сильно зависит от плотности энергии плазменной струи и величины эрозии (количество испаряемого материала) электрода, который обычно использовался из Mo или WC-Co) [3-5].

Условия нанесения, обработки и методы анализа покрытий

Были использованы образцы стали 3 размером 50x30 мм, толщиной около 3 мм. Состав основы стали 3 (Fe - основа; C=0,14±0,22%; Mn=0,4...0,65%; Si<0,15%). Использовался порошок ПГ-19Н-01 составом (Ni - основа; Cr=8±14%; B=2,3; Si=1,2-3,2%; Fe=5%; C=0,5% вес.%), фракция порошка =(63±80) мкм. Расход порошка = 22,5 г/мин. Частота следования импульсов 4 Гц. Емкость конденсаторных батарей 800 мкФ. Расстояние до образцов 60 мм, скорость перемещения образцов 380 мм/мин. В качестве расходного электрода был использован Mo. Перед напылением поверхность образцов обрабатывалась струйно-абразивный методикой. В таблице 1 представлены все режимы обработки.

Повторное оплавление поверхностного слоя покрытий проводилось плазменной струей без порошка. Частота следования 3 Гц, емкость 800 мкФ. Расстояние от среза сопла до образца 45 мм. Расходуемый электрод также из Mo. Скорость перемещения 300 мм/мин. Затем образцы разрезались на разные размеры и на них проводились

испытания и исследования. Использовался растровый электронный микроскоп РЭММА 102М с EDS (микроанализ). Измерение структурно-фазового анализа проводилось на установке ДРОН-2 с кобальтовой трубкой. Микротвердость по поверхности и поперечному шлифу проводили на установке ПМТ-3 с различными нагрузками. Измерения нанотвердости проводили на установке с трехгранной пирамидкой Берковича.

Для спектрального флуоресцентного анализа использовался спектрометр СРВ - 1, включающий в себя блок детектирования рентгеновского излучения XR - 100СК (Si(Li)), спектрометрический тракт PSI - 1 - 008. Полупроводниковый детектор охлаждался до рабочей температуры 177-185К электроохлаждением.

Размер зерен и объемную долю фаз определяли методом произвольных секущих, согласно рекомендациям работы [3]. Размеры структурных единиц определяли, рассчитывая средний размер по формуле:

$$d=1,74 L \quad 1)$$

где L - средняя длина отрезка секущей, приходящейся на одну структурную единицу.

В каждом измерении охватывали не менее 20 структурных единиц. Степень вытянутости зерен рассчитывали как отношение средних диаметров в продольном и поперечном направлениях. Размер зерен определяли по формуле:

$$d = \frac{L \cdot P \cdot 10^3}{Z \cdot B} \quad 2)$$

где B - увеличение, Z - число зерен, P - количество секущих, L - длина линии.

Объемную долю перлитных зерен считали по формуле:

$$f = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta I_i}{T_i} \quad 3)$$

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 а, б, с мы видим дифрактограммы, полученные на порошке (а) и на покрытии из ПГ-19Н-01 (б) и после последующего оплавления высокоскоростной плазменной струей (с), при толщине покрытия около 300 мкм. Объемный состав фаз в покрытии в виде гистограмм был приведен и из него следует, что около 40% приходится на целый спектр фаз ($Ni_3B+Cr_3Ni_2+CrB_2$) и около 60% составляет Ni. В покрытии толщиной около 300 мкм процентное соотношение меняется, на долю всех фаз.

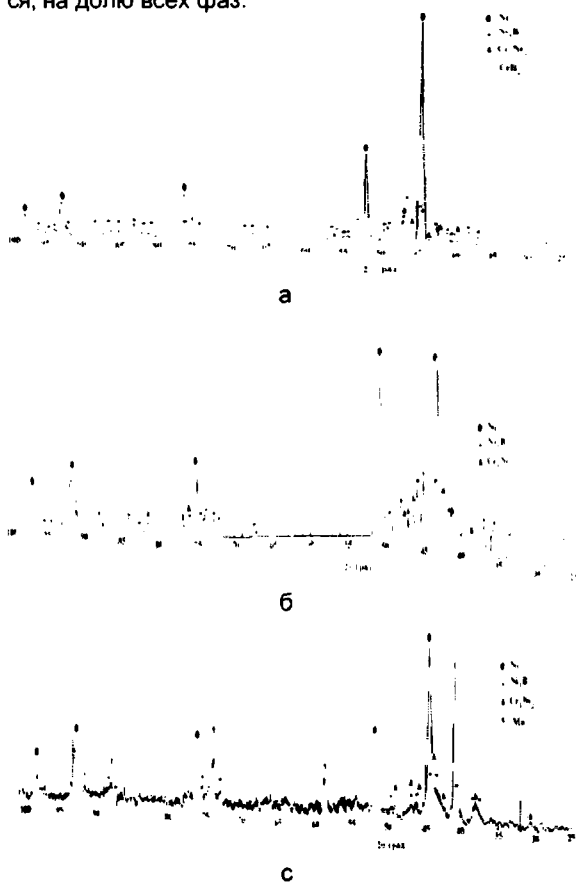


Рис. 1. а - дифрактограммы, полученные для порошка ПГ-19Н-01; б - для покрытия, обложенного высокоскоростной плазменной струей (толщина покрытия 300 мкм); с - после повторного оплавления покрытия (толщина покрытия 300 мкм).

В таблице 1 сведены все результаты и их сравнение с литературными данными.

Из результатов анализа структуры поверхности покрытий с помощью SEM с микроанализом видно, что после оплавления рельеф сглаживается. Однако значительные (или крупные, по размерам деформированные) частицы не успевают расплавиться даже за два прохода. Также следует отметить, что микроанализ, проведенный с

поверхности покрытий, показал на значительное увеличение концентрации Mo, почти в два раза. Заметно, что слегка уменьшается содержание Cr, почти на 3% и увеличивается содержание Si, также на незначительно уменьшается концентрация Fe, а на отдельных участках обнаружен кислород.

Анализ с помощью SEM и оптического микроскопа на поперечных шлифах, полученных на покрытиях, показывает, что они почти не имеют пор. Граница между подложкой и покрытием имеет "волнистый" характер, т.е. происходит частичное внедрение частиц в поверхность подложки, порошинки деформируются.

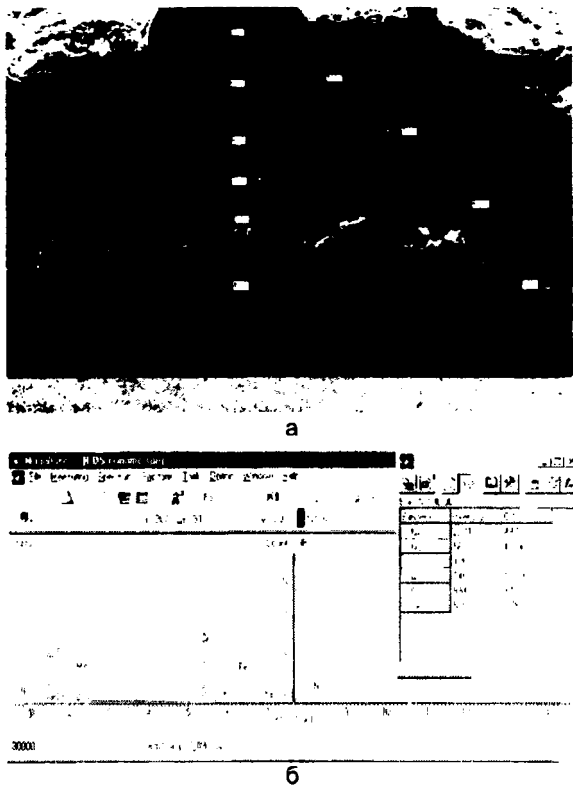


Рис. 2. Схема элементных анализов покрытий по поперечному шлифу (покрытие-подложка): а - исходное покрытие после нанесения импульсной плазменной струей (толщина покрытия 300 мкм); б - интегральная характеристика участка (микроанализ).

Зона стыка не имеет больших окисных частиц и некоторые участки подложки также деформированы. Возможно, что сильно влияет подготовка поверхности, т.е. в процессе струйно-абразивной обработки на поверхности образуется "наклев", который затем увеличивается. Дополнительно был проведен микроанализ по глубине поперечного шлифа в покрытии как на оплавленном, так и на не оплавленном участке покрытия. На рис. 2 а, б приведена схема анализа участков по глубине. Как видно из изображения, первая точка попадает в не оплавленную область, а на подложку. Поэтому в ней мы видим совсем другой состав, а именно около 90% Fe; 6,72% Cr; 0,77% Mn; 0,97% P; 0,21% Cr и 1,96% Al. Во второй точке резко возрастает концентрация $Ni \approx 68\%$; Cr до 10,8%; $Si \approx 3,25\%$; $C \approx 8,27\%$; $Mo \approx 1,28\%$; $Fe \approx 5,78\%$. В точке б вблизи поверхности покрытия (не оплавленно-

го) С=0,77%; Si=2,91%; Fe=5,18%; Ni=77,8%; Cr=12,18%; Mn и S меньше 1%. В точке 10 снова анализ подложки, где Fe=98,5%; Mn=0,69%; Ni=0,49%; Cr=0,2%.

На оплавленном участке (в поверхностном слое подложки) в точке 1 Fe=88,35%; C=8,64%; Mo=1,10%; Mn=0,85%; Si=0,73% и т.д. В точке 2 в покрытии картина резко меняется: Ni=71,32%; Cr=10,06%; Fe=5,88%; C=8,15%; Si=2,62% и т.д. Вблизи поверхности покрытия (на оплавленной части) около 70% Ni; Mo=1,79%; Fe=5,85%; Cr=9,75%; Si=2,95%; C=6,34%; Mn=1,01%.

Можно обратить внимание на то, что концентрация Ni по глубине покрытия находится в пределах $72\% \pm 1,2\%$; концентрация Cr меняется от 9,2% до 10,6%; содержание Fe не превышает 6%; Mo от 0,8% до 1,2%; Si около 3%, а концентрация углерода на глубине изменяется почти в два раза, вблизи поверхности около 6,96% до 10% вблизи подложки. Следует отметить и то, что и в глубине покрытия C распределены неравномерно.

На рисунке 3 представлены данные по нанотвердости. Как видно из кривых нагрузка-разгрузка, наибольшее значение нанотвердости обнаружено в области покрытия повторно оплавленного плазменной струей (2 прохода).

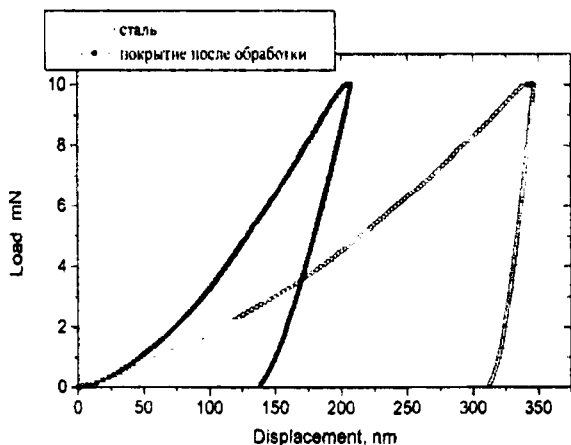


Рис. 3. Кривые нагружения и разгрузки для покрытия после нанесения и следующего оплавления (по левую сторону) и исходной подложки (по правую сторону).

Заключение

Необходимо отметить также то, что после оплавления покрытия плазменной струей разброс

значений значительно уменьшается (в области воздействия плазменной струи), что свидетельствует о более однородной структуре.

С помощью рентгенофазового анализа, ретроэлектронной микроскопии с микроанализом (EDS), оптической микроскопии, измерения микро- и нанотвердости, износа при трении и адгезии были исследованы защитные покрытия на основе Ni (ПГ-19Н-01) до и после воздействия высокоскоростной, импульсной плазменной струей в режиме оплавления. Обнаружено образование нескольких фаз: Ni₃B; Cr₃Ni₂; CrB₂, а также Ni и Mo в поверхностном слое покрытия после дуплексной обработки. Показано, что повторная обработка плазменной струей покрытия приводит к изменению рельефа и структуры поверхности, перераспределению элементов (за счет массопереноса), уменьшению размера зерен, что в свою очередь значительно изменяет механические свойства покрытий. Нанотвердость подложки составляет 3,60,3 ГПа; покрытие 7,0±4,6 ГПа, а после обработки 8,6±1,1 ГПа.

Список литературы

1. P. Misaelides, A. Hatzidimitron, F. Noli, A.D. Pogrebnyak, Yu.N. Tyurin, S. Kosionidis Preparation, characterization and corrosion behavior of protective coatings on stainless steel deposited by, plasma detonation //Surf. and Coat. Tech. 2004, v. 180-181, p. 290-296.
2. A.D. Pogrebnyak, V.V. Vasilyuk, D.L. Alontseva, Yu.A. Kravchenko, Sh.M. Ruzimov, Yu.N. Tyurin "The Effect of Electron Beam Fusion on the Structure and Properties of Plasma Jet Sprayed Nickel Alloy Coatings" Tech. Phys. Lett. 2004, v.30, n.2, p. 164-167.
3. А.Д. Погребняк, О.П. Кульментьева, В.С. Кишнякин, Ю.Н. Тюрин, А.П. Кобзев, С. Курода, Ю.Ф. Иванов "Физико-химическое состояние покрытия из нержавеющей стали 316 L, нанесенного на подложку из малоуглеродистой стали SS-400" // Физика металлов и металловедение, 2004, т. 47, №5, с. 44-52.
4. А.Д. Погребняк, В.В. Василюк, Ю.А. Кравченко, О.П. Кульментьева, Д.Л. Алоцева, Ш.М. Рузимов, Ю.Н. Тюрин, А.А. Бондарев "Дуплексная обработка никелевого сплава, нанесенного на подложку из стали 3 // Трение и износ, 2004, т.25, №1, с. 71-78.
5. А.Д. Погребняк, Е.А. Базиль, Н.В. Свириденко "Влияние облучения электронными и ионными пучками на физико-механические свойства титановых сплавов" // Успехи физики металлов, 2004, т.5, с. 257-281.

Таблица 1

Покрытия из порошка ПГ-19Н-01	Исходные данные, покрытия без оплавления			Покрытия, оплавлены потоками импульсной плазмы				Табличные данные			
	Фазовый состав, вес. %		Параметр решетки никеля, Å	Фазовый состав, вес. %		Параметр решетки		Параметр решетки			
	Ni	Ni, B Cr, N +CrB ₂	Ni, B+ Cr, Ni ₂	a(Ni), Å	Ni	Ni ₃ B Cr ₃ N ₂	Mo	a(Ni), Å	a(Mo), Å	a(Ni), Å	a(Mo), Å
Порошок	62 %	38 % (14,3 B, 32%)		3,54							
Покрытие 80 мкм, обр. 14	65 %		35 %	3,533	51 %	25 %	24 %	3,549	3,149	3,5238	3,147
Покрытие 300 мкм, обр. 7	69 %		31 %	3,537	54 %	18 %	18 %	3,545	3,147		

Structure and properties of coatings on the basis of PG- 19N-01 after duplex treatment

A.D. Pogrebnyak¹⁾, Yu. N. Tyurin²⁾, Yu.A. Kravchenko¹⁾, D.L. Alontseva¹⁾, Seiji Kuroda³⁾, Olga P. Kul'ment'va¹⁾, Sh.M. Ruzimov⁴⁾, V.V. Ponaryadov⁵⁾

¹⁾ Sumy Institute for Surface Modification, P.O.Box 163, St. Romenskaya 87, Bld. "M", 40030 Sumy, Ukraine

²⁾ Paton Institute of Electric Welding, National Academy of Sciences of Ukraine, Boshenko str., 11, Kiev

³⁾ Material Engineering Laboratory (MEL), Thermal Spray Group, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba-shi, Japan

⁴⁾ National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan

⁵⁾ Belarus State University, Minsk, Belarus

Using the X-ray phase analysis, scanning electron microscopy with micro-analysis (EDS), an optical microscopy, measurements of micro- and nano-hardness, friction wear and adhesion, we studied protecting coatings on PG-19N-01 (Ni-base; Cr 8-14%; Fe=5%; B=2,3%; Si=1,2-3,2%; C=0,5%), which were deposited on the steel 3 (C=0,14...0,22%; Mn=0,4-0,65%; Si=0,15%) before and after action of the high-velocity, pulsed plasma jet with melting. We found several phases formed in a surface layer after the duplex treatment: Ni₃B; Cr₃Ni₂; CrB₂, as well as Ni and Mo.

РАДИАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИОЛЕФИНЫ КАК МАТРИЦА МИКРО- И УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

В.М.Станкевич¹⁾, Ю.М.Плескачевский¹⁾, В.П.Селькин¹⁾, Л.И.Кравец²⁾, С.Н.Дмитриев²⁾,
В.Ф.Реутов²⁾, М.Ф.Микляев²⁾

¹⁾Государственное научное учреждение «Институт механики металлополимерных систем им. В.А.Белого НАН Беларуси», 246050, г. Гомель, ул. Кирова, 32а, stankevich_v@mail.ru

²⁾Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н.Флерова, 141980, г. Дубна, Московская область

Предложено использование эффекта «памяти» радиационно-сшитого ориентированного полиолефина для регулирования на наноуровне формы, размера и удельной плотности сквозных каналов трековых мембран. На примере полиэтилена и полипропилена установлено, что за счет эффекта «памяти» можно управлять производительностью и селективностью мембран на стадии изготовления материала посредством термомеханических деформаций, при этом диаметр пор трековых мембран можно уменьшить в 3 – 4 раза, а удельную плотность пор увеличить в 9 – 16 раз.

Введение

Необходимым условием бесперебойного функционирования автотракторной техники, машин и технологического оборудования является наличие в них фильтров, обеспечивающих качественную очистку технологических и рабочих сред.

Среди фильтрующих материалов полимерные трековые мембраны (ТМ), изготавливаемые травлением треков тяжелых ионов до получения сквозных каналов, занимают особое место [1, 2]. Их основным отличительным свойством является наличие уникальной модельной пористой структуры с точно заданным числом, размером, ориентацией и геометрической формой пор, которая обеспечивает высокую селективность разделения и легкость регенерации фильтрующего материала. Наряду с промышленно изготавливаемыми ТМ из полиэтилентерефталата и поликарбоната в последнее время разработана технология получения мембран на основе химически стойких полимеров, например, на основе полипропилена [3], высокая устойчивость которых делает их незаменимыми в микрофильтрационных процессах по очистке и анализу агрессивных сред. Несмотря на большие преимущества, данные мембраны обладают и некоторыми недостатками. Так, относительно низкая пористость (до 10%) в ряде случаев не обеспечивает необходимой производительности процессов. В связи с этим разработка методов получения высокоэффективных химически устойчивых ТМ, обладающих повышенной удельной производительностью, а также заданным комплексом эксплуатационных характеристик и возможностью регулирования параметров капиллярно-пористой структуры является весьма актуальной задачей.

Целью настоящей работы – исследование воздействия γ -излучения на структуру и свойства полиолефинов и ТМ на их основе, регулирование параметров капиллярно-пористой структуры в которых основано на эффекте «памяти».

Методика эксперимента

В работе исследовали высокоориентированные упрочненные пленки толщиной 10 – 20 мкм: производства СП «Амик-Инвест» (Беларусь) на основе ПЭВП, производства СП «Бигвест» (Бела-

русь) на основе ПЭНП, «Torayfan» фирмы «Toray» (Япония) из изотактического ПП. Неориентированные полиолефиновые пленки толщиной 50 мкм получали методом горячего прессования под давлением. Облучение осуществляли в вакууме (10^{-2} Па) γ -излучением ^{60}Co на установке РХМ- γ -20 (мощность дозы 1,2 Гр/с) до поглощенной дозы 1000 кГр. Пленки подвергали бомбардировке ускоренными тяжелыми ионами Хе и Кг энергией ~ 1 МэВ/нуклон и ~ 3 МэВ/нуклон соответственно (флюенс 10^8 см $^{-2}$) на ускорителе У-400 (ОИЯИ, г. Дубна). Физико-механические испытания проводили на разрывных машинах Instron 5567 и ЗМ-40 по ГОСТ 14236-81. Степень сшивания образцов оценивали методом геля-анализа.

С целью сенсibilизации треков облученную ускоренными ионами пленку подвергали термоотжигу на воздухе. Травление треков проводили по методике [3].

Характеристики капиллярно-пористой структуры ТМ на основе радиационно-сшитых полиолефинов определяли следующим образом. Газопроницаемость мембран (поток воздуха, прошедший через мембрану) измеряли при заданном перепаде давления, из величины которой на основании уравнения Хагена-Пуазейля рассчитывали эффективный диаметр пор [4]. Диаметр пор на поверхности мембран определяли методом РЭМ. Форму пор исследовали методом металлических реплик [5]. Стойкость к действию химических сред исходных пленок до и после облучения и ТМ на их основе оценивали по ГОСТ 12020-72, выдерживая образцы материалов в течение 7 сут в химических растворах.

Терморелаксацию ориентированных сшитых полимеров исследовали, выдерживая образцы в термостате при температуре 420 – 520 К. Величину релаксации оценивали по степени реализации эффекта «памяти».

Ориентацию сшитых термопластов осуществляли при температуре, на 50 – 80 К превышающей температуру плавления исходного полимера.

Результаты и их обсуждение

Отмечено различие в характере влияния ионизирующего излучения на механические харак-

теристики пленок ПЭНП и ПЭВП, полученных методом горячего прессования, и высокоориентированных ПЭНП-, ПЭВП- и ПП-пленок. Установлено, что если облучение образцов из неориентированного ПЭНП приводит к повышению их прочности на 25 – 30%, то радиационная обработка высокоориентированного полимера вызывает его упрочнение не более, чем на 15%. Радиационное сшивание образцов ПЭВП, полученное методом прессования, приводит к существенному росту прочности материала, а облучение пленок ПЭВП, подвергнутых ориентационной вытяжке, вызывает значительное снижение прочностных характеристик полимера. Отмеченное различие не может быть объяснено различным радиационно-химическим выходом сшивания к деградации ориентированного и неориентированного полиэтилена. Как свидетельствуют результаты гель-анализа, зависимости гель-фракции от поглощенной дозы ориентированного и неориентированного ПЭВП и ПЭНП заметно не различаются. Значительное падение прочности при воздействии ионизирующего излучения отмечено для ПП-пленок. Их прочность при разрыве после радиационной обработки уменьшается в 2 – 6 раз.

Полученные результаты могут быть объяснены, как и в случае высокоориентированных волокон [6], следующим образом. Известно, что упрочнение полимерных пленок при ориентационной вытяжке связано с перестройкой надмолекулярной структуры полимера. При этом сопротивление разрушению возрастает с увеличением доли распрямленных и воспринимающих нагрузку проходных цепей. Радиационное сшивание приводит к увеличению доли воспринимающих нагрузку цепей, пока не оказывается исчерпанной возможность создания в аморфных участках напряженных «мостиков» между соседними кристаллитами. При этом необходимо наличие фрагментов макромолекул, обладающих необходимой подвижностью и располагающихся достаточно близко друг к другу, чтобы оказалась возможной рекомбинация свободно-радикальных центров и образование межмолекулярной связи. Отсюда для полимера, подвергнутого значительной ориентационной вытяжке, вероятность сшивания проходных цепей, вследствие меньшей подвижности, будет ниже, а соотношение между скоростями деградации и сшивания, характерное для полимера в целом, не может быть отнесено к воспринимающим нагрузку цепям.

Необходимо отметить, что воздействие ускоренных тяжелых ионов также приводит к значительному изменению физико-механических характеристик полиолефиновых пленок. Например, установлено, что бомбардировка ускоренными ионами ксенона ПП-пленок приводит к снижению их прочностных характеристик в 1,5 – 2 раза. Однако на относительное удлинение при разрыве воздействие тяжелых заряженных частиц не оказывает существенного влияния.

Поскольку для пленок, используемых при производстве ядерных фильтров, негативное значение имеет способность высокоориентированных полимеров усаживаться при нагревании, изучена возможность воздействия на данное свойство радиационными методами. Результаты, пред-

ставленные в таблице, показывают, что вследствие фиксации напряжений межмолекулярными поперечными связями с ростом поглощенной дозы термическая усадка ориентированных полиэтиленовых пленок снижается (особенно значительно для образцов из ПЭНП). В тоже время облучение ПП-пленок не приводит к заметному уменьшению степени усадки при нагревании. Установленное различие для разных полиолефинов в снижении усадки может быть объяснено вышеизложенным характером сшивания их ориентированных проходных цепей.

Таблица

Показатели степени термической усадки высокоориентированных пленок ПЭНП и ПЭВП в зависимости от поглощенной дозы γ -излучения

Материал	Поглощенная доза, кГр				
	0	50	100	200	1000
ПЭНП	5,5	1,7	1,25	1,1	1,0
ПЭВП	3,5	2,5	2,5	1,5	1,3

Таким образом, отмечено различие в характере влияния ионизирующего излучения на прочностные характеристики высокоориентированных и неориентированных полиолефиновых пленок. Установлено, что радиационное модифицирование может приводить к повышению физико-механических свойств и значительному снижению терморелаксационной способности только тех высокоориентированных полиолефинов, которые изначально характеризуются высокой подвижностью и разветвленностью макромолекул.

Методом гель-анализа установлено, что минимальная поглощенная доза, необходимая для образования трехмерной структуры и проявления эффекта «памяти» у полиолефинов, следующая: для полиэтилена - не менее 40 кГр, для полипропилена - не менее 200 кГр. Дальнейшее превышение величины поглощенной дозы над минимальной целесообразно в случае, когда необходимо, увеличив за счет облучения степень сшивания полимера, повысить его химическую стойкость и, соответственно, снизить скорость травления и диаметр пор. Установлено, что предварительное γ -облучение полиолефиновых пленок предпочтительно проводить в бескислородной среде (вакууме или атмосфере инертных газов), ввиду преобладания в тонких пленках процессов радиационно-окислительной деградации над процессами радиационного сшивания. В тоже время предварительное облучение полиэтиленовых пленок излучением ускоренных электронов с высокой мощностью поглощенной дозы (более 10^3 Гр/с) допустимо осуществлять в среде воздуха ввиду высокого радиационного выхода образования межмолекулярных поперечных связей в полиэтилене и кратковременности процесса.

Методом РЭМ оценено влияние радиационно-химического сшивания, температурных режимов и параметров ориентационной вытяжки на форму, размеры и плотность распределения сквозных каналов полиолефиновых микропористых фильтрующих материалов, в том числе обладающих эффектом «памяти». На рисунке представлены РЭМ-изображения исходной и ориентированной трековых мембран из полипропилена. Показано, что в результате одноосной двукратной ориентационной вытяжки предварительно

радиационно-сшитого полипропилена степень усадки ТМ на его основе в том же направлении равна 2, что соответствует отношению большой и малой осей в порах эллиптической формы. Установлено, что увеличение отношения большой и малой осей в порах эллиптической формы повышает селективность разделения при сохранении производительности процесса микрофильтрации с помощью трековых мембран. При двухосной ориентации полиолефинов усадка происходит равномерно по всему периметру пор и соответствует степени предварительной вытяжки. Это позволяет регулировать параметры капиллярно-пористой структуры полиолефиновых трековых мембран на наноуровне: уменьшать диаметр пор в 3-4 раза, а удельную плотность распределения пор увеличивать в 9-16 раз.

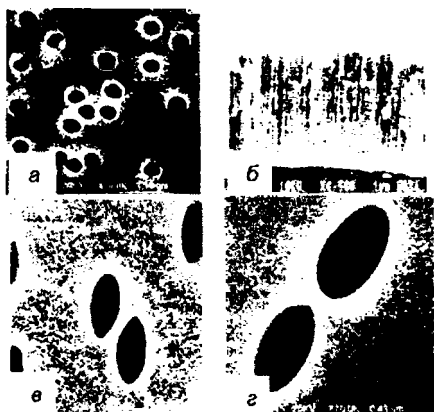


Рис. РЭМ-изображение поверхности (а) и скола (б) исходной и одноосноориентированной (кратность вытяжки - 2,0) (в, з) полипропиленовой ТМ

Проведен сравнительный анализ производительности и стойкости к действию химически агрессивных сред разработанных фильтрующих материалов на основе полиолефинов, обработанных γ -излучением, и традиционных ПЭТФ-мембран. Показано, что разработанные трековые мембраны на основе полиолефинов, в отличие от ПЭТФ, стойки к действию как неорганических, так и органических химических реагентов. Так, воздействие на полиолефины ионизирующего излучения позволило снизить потери массы образцов в 1,5–3,0 раза при их выдержке практически во всех химически активных средах.

Заключение

Оценка физико-механических свойств радиационно-сшитых полиолефинов, как матрицы микро- и ультрафильтрационных трековых мембран, показала, что радиационное модифицирование может приводить к повышению прочностных свойств только тех высокоориентированных полиолефинов, которые изначально характеризуются высокой подвижностью и разветвленностью своих молекул.

Методами ядерной физики и радиационной химии получены микропористые фильтрующие материалы на основе полиолефинов, отличающиеся истинной капиллярно-пористой структурой и повышенными эксплуатационными характеристиками. Предложено использование эффекта «памяти» радиационно-сшитого ориентированного полиолефина для регулирования на наноуровне формы, размера и удельной плотности сквозных каналов трековых мембран на его основе. На примере полиэтилена и полипропилена установлено, что за счет эффекта «памяти» можно уменьшить диаметр пор мембран в 3 – 4 раза, повысить удельную плотность пор в 9 – 16 раз, а также модифицировать форму каналов пор – от цилиндрической до щелевидной. При этом производительность и селективность мембран регулируется на стадии изготовления материала посредством термомеханических деформаций.

Воздействие на полиолефины ионизирующего излучения позволило снизить потери массы образцов в 1,5–3,0 раза при их выдержке, как в неорганических, так и органических химических реагентах.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Т04Р-066).

Список литературы

1. Флеров Г.Н. // Вестн. АН СССР. – 1984. – № 4. – С.35.
2. *Catalog Lab. 50.* Nuclepore Corporation. Pleasanton. – 1980. – P.1–88.
3. Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Апель П.Ю. // Сообщ. ОИЯИ Р18-2000-114. Дубна, 2000. 31 с.
4. Реутов В.Ф., Дмитриев С.Н. // Рос. хим. журнал. – 2002. – Т.46. – № 5. – С. 74.
5. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. – М.: Мир, 1999. – 513 с.
6. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. – Л.: Химия, 1984. – 152 с.

RADIATION-MODIFIED POLYOLEFINES AS MATRIX OF MICRO- AND ULTRAFILTRATION TRACK MEMBRANES

V.M.Stankevich¹, Yu.M.Pleskachevsky¹, V.P.Selkin¹, L.I.Kravets², S.N.Dmitriev², V.F.Reutov², M.F.Miklaev²

¹V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus
Kirov Street 32A, 246050 Gomel, Belarus, e-mail: stankevich_v@tut.by

²Joint Institute For Nuclear Research, Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, 141980 Dubna, Moscow region

The memory effect application of radiation-crosslinked oriented polyolefine for regulation at nanolevel of form, size and specific density of through channels of track membranes has been proposed. On the example of polyethylene and polypropylene, due to memory effect the possibility of regulation of output and selectivity of membranes at the stage of material fabrication by thermomechanical deformations has been established, and the diameter of track membrane pores can be reduced 3 to 4 times and specific density of distribution can be increased 9 to 16 times.

МИКРОСТРУКТУРА ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ТИТАНА, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ АЗОТОМ

С.В.Фортуна¹⁾, Ю.П.Шаркеев²⁾

¹⁾Томский государственный архитектурно-строительный университет, Россия, 634003, г. Томск, пл. Соляная, д. 2, тел.: 7-(3822)-654265

²⁾Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, д. 2/1, тел.: 7-(3822)-286911

Представлены результаты исследования микроструктуры, фазового и элементного составов поверхностного слоя вакуумно-дуговых покрытий на основе нитрида титана, имплантированных азотом в интервале доз $(1,0 + 3,2) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. В процессе высокодозовой имплантации азотом имеет место интенсивное распыление поверхностного слоя покрытия. Наблюдается сглаживание выступающих над поверхностью покрытия вершин конгломератов зерен материала покрытия. На поверхности покрытия образуется тонкая стеклоподобная пленка из продуктов распыления покрытия. Выявлено образование вторичных фаз TiO и TiC. Оксидная и карбидная фазы образуются в процессе высокодозовой ионной имплантации за счет захвата кислорода и углерода из остаточной атмосферы имплантера плазменным потоком азота.

Введение

В современной промышленности широко применяются защитные и упрочняющие нитридные покрытия, нанесенные различными методами. Разрабатываются и внедряются в производство новые методики повышения служебных свойств уже существующих типов покрытий. Так, ионная обработка азотом вакуумно-дуговых покрытий на основе нитрида титана значительно улучшает служебные характеристики покрытий [1]. Наблюдается снижение коэффициента трения, увеличение износостойкости и ресурса металлорежущего инструмента, покрытия упрочняющими ионно-модифицированными покрытиями.

В работе выполнено исследование вакуумно-дугового покрытия из TiN [2], имплантированного азотом в интервале доз $(1,0 - 3,2) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Ионная имплантация азотом осуществлялась при ускоряющем напряжении 90 кВ [1]. Методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) определяли элементный состав поверхностного легированного слоя покрытия. Микрорельеф поверхности покрытия исследовали при помощи атомно-силовой микроскопии. Методами просвечивающей дифракционной электронной микроскопии (ПЭМ) выполнено послойное исследование микроструктуры и фазового состава поверхностного ионно-модифицированного слоя покрытия. Объекты для послойных ПЭМ исследований готовились в виде дисков диаметром 3 мм. Диски полировались при помощи струйно-электролитической установки до образования отверстия в центральной области диска со стороны подложки и затем утонялись при помощи ионного травления с этой же стороны. Затем производили ионное утонение материала покрытия со стороны имплантированной поверхности. Фиксируя время распыления, и зная скорость распыления, получали «тонкие фольги» покрытия, расположенные на различных контролируемых расстояниях от поверхности, в том числе и из ионно-легированного слоя покрытия. Следует отметить, что измеренные расстояния определяют положение распыляемой поверхности относительно исходной поверхности образца.

Из имплантированного покрытия были изготовлены «тонкие фольги» с исследуемой областью, локализованной непосредственно у поверхности покрытия, и далее на расстояниях 25, 40,

60, 85, 100, 300 и 900 нм от исходной поверхности покрытия.

Основная часть

Исследования методом ОЭС элементного состава имплантированного вакуумно-дугового покрытия показали, что толщина ионно-легированного слоя составила 85 нм (см. рис. 1). В процессе имплантации азотом в материал покрытия были внедрены дополнительно примесные элементы – кислород и углерод. Содержание этих элементов на поверхности покрытия достигает 20 и 30 ат. % соответственно. С увеличением расстояния от поверхности до 20 нм концентрация примесных элементов снижается до 10 – 15 ат. % и остается на этом уровне по всей толщине легированного слоя. Очевидно, что кислород и углерод были захвачены из остаточной атмосферы имплантера плазменным потоком азота и внедрены в покрытие.

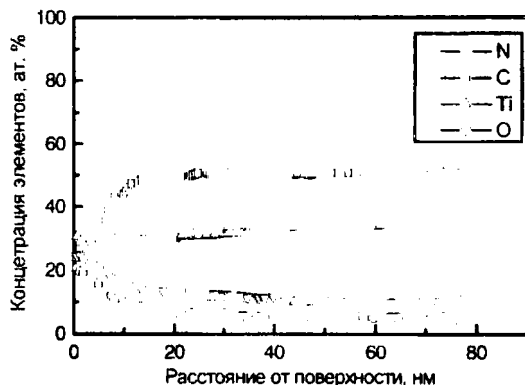


Рис. 1. Концентрационные профили поверхностного легированного слоя вакуумно-дугового покрытия после имплантации ионами N^+ до расчетной дозы «упавших» ионов $3,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

На рис. 2 приведено типичное ПЭМ изображение и микродифракционная картина поверхностного легированного поверхностного слоя покрытия. На светлопольном изображении едва различимы границы некоторых зерен. Хорошо видны экстинкционные контуры, но плотность их необычно низка для вакуумно-дуговых покрытий. Обращает на себя внимание низкая контрастность изображения. Подобный эффект наблюдается

при ПЭМ исследованиях объектов, покрытых тонким слоем аморфного материала. Микродифракционная картина имеет смешанный вид. Наличие кольцевых рефлексов слабой интенсивности свидетельствует о наличии мелкодисперсной фазы. Вдоль дебаевских колец от мелкодисперсной фазы располагаются точечные рефлексы большей интенсивности, принадлежащие более крупнозернистой фазе. Близость рефлексов означает, что соответствующие им фазы имеют изоморфные кристаллические решетки с близкими параметрами. Следует отметить наличие на микродифракционной картине диффузного гало большой интенсивности. Гало полностью перекрывает дифракционную картину и снижает контрастность кольцевых и точечных рефлексов.

Результаты расшифровки микродифракционной картины показали, что межплоскостные расстояния соответствующие сильным рефлексам наиболее близко соответствуют нитриду титана TiN, тогда как слабые рефлексы - карбиду титана TiC. Параметр решетки нитрида титана составил 0,4228 нм, а параметр решетки карбида титана - 0,4289 нм. Кроме нитрида и карбида титана в поверхностном легированном слое был выявлен монооксид титана TiO с ГЦК кристаллической решеткой. Параметр решетки оксидной фазы составил 0,4179 нм.

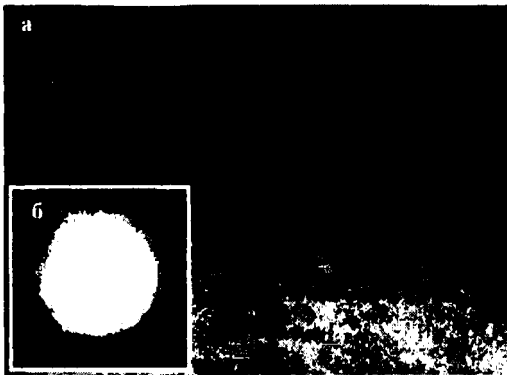


Рис. 2. Светлопольное ПЭМ изображение (а) и микродифракционная картина (б) микроstructures поверхностного ионно-легированного слоя вакуумно-дугового покрытия, имплантированного азотом до расчетной дозы упавших ионов $3,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$; увеличение $\times 35000$

Очевидно, что образование вторичных фаз монооксида и карбида титана в процессе ионной имплантации произошло путем замещения азота в отдельных зернах исходного нитрида титана внедряемыми атомами кислорода и углерода.

На рис. 3 приведены ПЭМ изображения и микродифракционная картина покрытия вне зоны влияния ионной имплантации, после удаления ионным распылением поверхностного слоя толщиной ~ 300 нм. На светлопольном изображении хорошо различимы границы некоторых зерен. Наблюдаются экстинкционные контуры, их плотность несколько выше, чем в поверхностном легированном слое. Это свидетельствует о более высоких внутренних напряжениях в материале покрытия, локализованного ниже ионно-имплантированного слоя. Микродифракционная

картина, как и от поверхностных участков покрытия кольцевая, однако радиальные уширения кольцевых рефлексов очень малы. Кроме того не наблюдается диффузного гало. Результаты расшифровки микродифракционной картины показали, что все рефлексы на ней соответствуют ГЦК кристаллической структуре и принадлежат только одной фазе δ -нитриду титана TiN с параметром решетки 0,4243 нм. На темнопольном изображении, полученном в рефлексе (220) фазы TiN, хорошо различима зеренная структура покрытия. Наноразмерные зерна, составляющие покрытие, имеют равноосную форму в плоскости фольги.

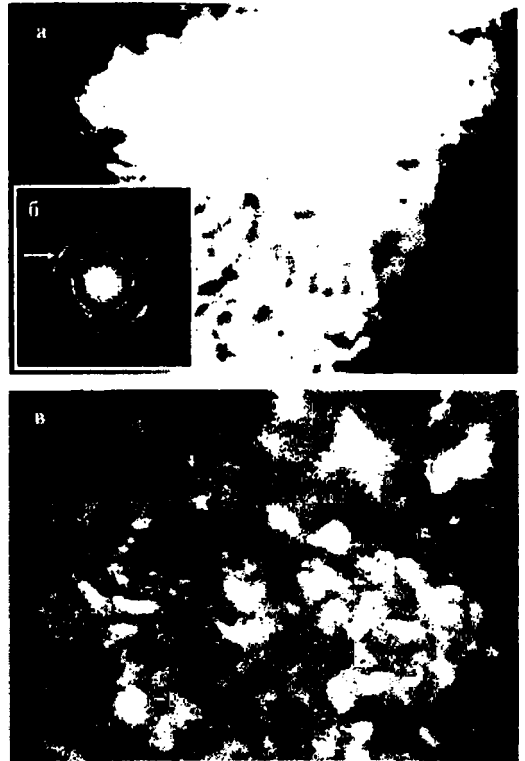


Рис. 3. Микроstructure вакуумно-дугового покрытия после удаления распылением поверхностного ионномодифицированного толщиной около 300 нм; (а) – светлопольное изображение, (б) - темнопольное изображение в рефлексе $(220)_{\text{TiN}}$, показанном на микродифракционной картине – (б) стрелкой; увеличение $\times 35000$

В процессе послойного ПЭМ исследования на темнопольных изображениях были проведены измерения размеров зерен покрытия. Результаты измерений, приведенные на рис. 4, показали, что по мере удаления от поверхности в глубину материала покрытия размер зерен монотонно увеличивается. Так вблизи поверхности покрытия средний размер зерна составляет ~ 70 нм, на расстоянии 100 нм от поверхности - 86 нм. На расстоянии 900 нм средний размер зерна достигает 130 нм. На рис. 4 показана выявленная линейная зависимость среднего размера зерна от расстояния до поверхности.

Как отмечалось выше, в процессе высокодозовой имплантации азотом на поверхности образуется тонкая аморфная пленка из продуктов распыления поверхностных слоев покрытия. Подтверждение факта интенсивного распыления по-

верхности было получено при исследовании морфологии поверхности покрытия в атомно-силовом микроскопе.

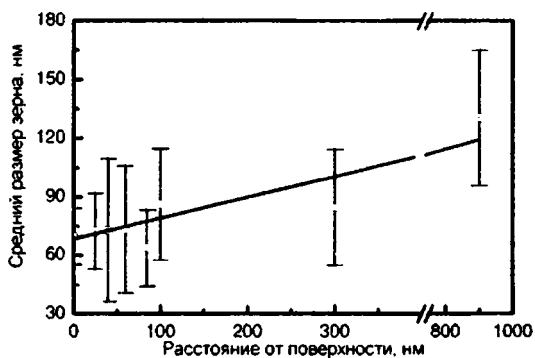


Рис. 4. Зависимость среднего размера зерна в вакуумно-дуговом покрытии в сечениях, параллельных поверхности покрытия, от расстояния до поверхности покрытия

Анализ морфологии поверхности покрытия в исходном состоянии и после различных доз ионного облучения показал, что вершины конгломератов зерен, выступающие над поверхностью покрытия постепенно распыляются. Наблюдается сглаживание поверхности покрытия за счет распыления вершин и заполнения продуктами распыления впадин между вершинами. Величины шероховатости покрытия, измеренные в процессе исследования морфологии поверхности, приведены на рис. 5. Видно, что ионная обработка азотом до расчетной дозы упавших ионов $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ снижает шероховатость поверхности R_a вакуумно-дугового покрытия почти в два раза с 52,0 до 27,5 нм. Увеличение дозы упавших ионов до $3,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ снижает шероховатость до 18,6 нм.

Заключение

Выявлены следующие особенности микроstructures и фазового состава вакуумно-дугового покрытия имплантированного азотом:

- в ионно-легированном поверхностном слое покрытий толщиной до 90 нм формируются вторичные фазы – оксид и карбид титана; эти фазы формируются путем замещения азота в материнских зернах нитрида титана кислородом и углеродом захваченных ионным пучком из остаточной атмосферы имплантера;

MICROSTRUCTURE OF PVD COATINGS OF BASED ON TITANIUM NITRIDE IMPLANTED BY NITROGEN

Sergei V. Fortuna¹⁾, Yuri P. Scharkeev²⁾

¹⁾ Tomsk state university of architecture and building, 2 Solyanaya sq, Tomsk, 634003, Russia, ph. 7-(3822)-654265

²⁾ Institute of Strength Physics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, 2/1 Pr. Akademicheskii, Tomsk, 634021, Russia, ph. 7-(3822)-298911

The investigation of the microstructure, phases and elements composition of the vacuum-arc coatings implanted with the nitrogen ions in interval doses $(1.0 + 3.2) \cdot 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ are presented. The sputtering of the coatings surface layer takes place under the high dose ion implantation. The smoothing of peaks of conglomerates grains stuck out from the coatings surface is observed. The glassy film is observed on the coating surface. It was formed from the sputtering coating material. The TiO and TiC second phases formation was revealed. The oxide and carbide phases were formed during the high dose ion implantation due to the capture O and C with the N ion flux atmosphere of the ion implanter camera.

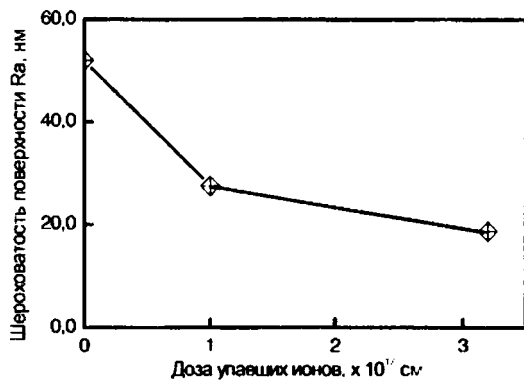


Рис. 5. Изменение шероховатости поверхности вакуумно-дуговых покрытий с увеличением дозы ионного облучения

- в процессе газовой ионной имплантации на поверхности покрытия образуется аморфная пленка, состоящая в основном из продуктов распыления материала покрытия; аморфизованный материал заполняет впадины покрытия и сглаживает его; имеет место выглаживающий эффект высокодозовой газовой имплантации; шероховатость поверхности уменьшается с увеличением дозы внедренных ионов;
 - материал покрытия имеет наноразмерную структуру; по мере удаления от поверхности в глубь материала покрытия размер зерен монотонно увеличивается по линейному закону; вблизи поверхности покрытия средний размер зерна составляет ~ 70 нм, а на расстоянии 900 нм средний размер зерна достигает 130 нм.
- Авторы признательны Шулепову И. А. за проведение элементного анализа имплантированных покрытий методом Оже-электронной спектроскопии.

Список литературы

1. S.J. Bull, Yu.P. Sharkeev, S.V. Fortuna, I.A. Shulepov, A.J. Perry // J. Mater. Res. - 2001. – Vol. 16. No. 11. - P. 3293.
2. Фортуна С. В., Шаркеев Ю. П. // Физическая мезомеханика. - 2000. – т. 3. - № 3. – с. 29.

MEASURING THE ENERGY OF MEV-ELECTRONS PRODUCED BY HIGH-CURRENT ELECTRON ACCELERATORS

F.P. Korshunov and A. P. Lazar

*Institute of Solid State and Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Belarus,
ul. P. Brovki 17, Minsk, 220072 Belarus, e-mail: lazar@iftf.bas-net.by*

A device for measuring the kinetic energy of monoenergetic electrons over an energy range of 2-4 MeV is described. The measuring technique is based on an empirical dependence of the kinetic energy on the extrapolated range of electrons in copper. The measuring procedure is presented, and experimental data are compared to the results from studying small-angle electron scattering under planar channeling in silicon. The error in determining the energy is as high as 1%. The device and the empirical dependence are applicable to the energy calibration of electron beam monitors.

Introduction

Electron linear accelerators that are intended for use in radiation technology based on accelerated electron beams and the bremsstrahlung are not conventionally equipped with means for monitoring the energy spectrum of beam particles. The calorimetric method available allows one to assess the total beam energy, but this offers the possibility of evaluating only the mean kinetic energy of electrons.

High-energy electron spectra are often measured using either magnetic spectroscopy or full absorption scintillation spectrometry. These methods possess energy resolutions of 0.1 and 5%, respectively. Determination of the energy of electrons using nuclear reactions or the Cerenkov radiation threshold requires special equipment. Semiconductor detectors that act as full absorption spectrometers with an energy resolution of ~1% may be used for electrons with energies below 1-2 MeV.

However, there is a simple method for determining the energy, one that is based on an empirical relationship between the kinetic energy of electrons and the characteristics of their ranges in various materials [1].

In this paper, we describe a device for measuring the kinetic energy of electrons with energies of 2-4 MeV on the basis of their extrapolated ranges in a copper absorber. The device was designed for calibrating the magnetic spectrometer used to monitor the energy spectrum of the internal beam of the electron linear accelerator ЭЛУ-4. This accelerator has the following parameters: a nominal particle energy of 4 MeV, a pulse current up to 1 A, a pulse duration of 5 μ s, and a pulse repetition frequency of 200 Hz.

Experimental technique

The range of a particle with a given energy is considered to be the average thickness of the absorbing layer traveled by the particle in the original direction (the so-called practical range). Our device (Fig. 1) for measuring the range of electrons having a kinetic energy of 2-4 MeV is composed of 24 copper plates, each 80 mm in diameter and 0.117 g/cm² thick (the thickness of the plates in terms of ML⁻² was determined experimentally from expression M/S, where M is the mass and S the area of the plate). The plates are separated from one another by 1 mm. A copper collector 3 mm (i.e., 2.7 g/cm²) thick is located behind them. The total absorber thickness of 5.5 g/cm² allows the full deceleration of 8-MeV electrons.

The absorbing plates and the collector are insu-

lated from each other and from the ground using fluoroplastic gaskets. Through a vacuum-tight connector, they are coupled conductively to relays that connect them to storage capacitor C or the ground. The relay control circuit and the digital voltmeter that measures the voltage across the load resistor R₀ are controlled from a personal computer (PC) that per-

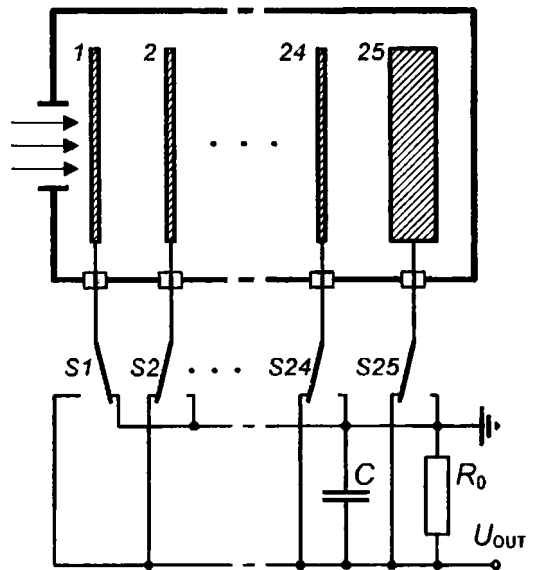


Fig. 1. Circuit diagram of the device for measuring the energy of electrons by their range and absorption in copper: (1—24) set of copper plates; (25) copper collector; and (S1—S25) relay assembly.

forms data acquisition functions and the processing of results simultaneously. The entire unit was constructed in a cylindrically shaped adapter and was installed at the lateral branch of the transport channel for the accelerated electron beam.

Voltage U_{out} across resistor R_0 is proportional to charge Q of the electrons absorbed in the plates per pulse: $U_{out} = QvR_0$, where $v = 200$ Hz is the repetition frequency of the current pulses. The dc component of a charge stored in capacitor C is $Q\tau_{1V}$, where $\tau_{1V} = R_0C$ is the response time of the RC circuit. The nominal values of the resistor and the capacitor ($R_0 = 1-10$ M Ω and $C = 0.1-1$ μ F) depend on the beam current and are selected such that $U_{out} \sim 1$ V and $\tau_{1V} \gg 1$.

Since the charge that runs down to the capacitor per pulse is Q , voltage U_{out} has an alternating com-

ponent shaped as a highly stretched "saw" of amplitude $1/(\tau_1\nu)\sim 0.01$ with respect to the dc level. To reduce the error in measuring the total charge, the time within which the input signal is integrated by the voltmeter (40-60 ms) far exceeds the pulse repetition period $1/\nu=5$ ms.

Measuring procedure and experimental results

The measuring procedure consists of the following operations: The accelerated electron beam is deflected through an angle of 20° , passes through the collimation and energy separation channel, and is led to the plates via the vacuum seal. At the first plate, the beam diameter is 1 mm. The cycle of measurements begins with reading I_0 , which corresponds to the total beam current. In this case, all of the plates are connected to the storage capacitor. Then the first, second, third, and all subsequent plates are switched consecutively to the ground. Thus, reading I_n corresponds to the relay configuration where the first n plates are grounded, and the other plates are connected to the load. Along with the collector, they gather charge, thereby detecting electrons that have traveled without being absorbed in the layer of thickness $n\Delta$, where $\Delta=0.117$ g/cm².

The characteristic curve for the number of particles that have passed through a layer of an absorber vs. its thickness (see Fig. 2) slopes down slowly, then falls off steeply and ends in a flat tail (i.e., the straggling region).

The value taken for the entire range is R_{ex} (extrapolated range), obtained at the point where a line tangent to the steep portion of the curve intersects the abscissa axis.

The curves in Fig. 2 present the paths of monoenergetic electrons in copper. All of the curves were obtained using the technique described in this paper and were normalized to the total beam current I_0 . The numerical values R_{ex} were found by approximating the steep portions of the curves with cubic

polynomials $a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3$. The linear component of these polynomials, $a_0 + a_1x$, yielded a line tangent to the curve at its half-height and the point of its intersection with the abscissa axis. Thus, for the curves from Fig. 2, we obtained $R_{ex}=0.960$, 1.447, and 1.926 g/cm². It should be noted that the background current affecting the accuracy of the R_{ex} determination was practically zero.

In calibrating the device, we took as a reference point the range of electrons with total energy $W=4.30$ MeV in copper: $R_{ex}=1.92$ g/cm² [2]. We then considered that the intensity of the transverse magnetic field where a charged particle moves around a predetermined radius is directly proportional to its momentum; hence, there is a simple parametric relationship between the kinetic energy of electrons and the current I_m in the windings of the deflecting magnet. After relativistic corrections, it is given by the expression

$$E_{kin} = [(\alpha I_m)^2 + E_0^2]^{1/2} - E_0,$$

where $E_0=0.511$ MeV is the rest energy of an electron and α is the empirical coefficient. As follows from this formula, the curves from Fig. 2 correspond to energies of 2.04, 2.91, and 3.80 MeV.

These values were compared to the results from experiments on electron diffraction. The pattern of the small-angle scattering of relativistic electrons channeled in a crystal along closepacked crystallographic planes is known to be of a particularly pronounced diffraction character: the spacing between two adjacent peaks is equal to the Bragg angle doubled [3]. Since the interplanar spacing is fixed, we can also determine with ease the energy of the electrons incident on the crystal. A comparison showed that the values of energy obtained using both of these methods agreed to within the experimental errors ($\sim 1\%$).

Generally, the energy dependence of the extrapolated electron range in a substance is of a

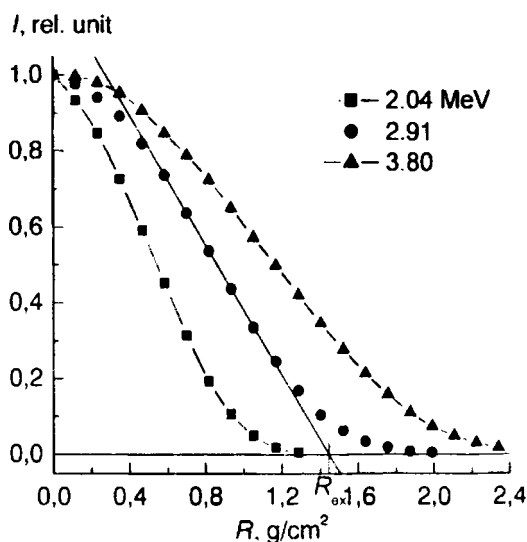


Fig. 2. Transmission curves of monoenergetic electrons of different energies in copper.

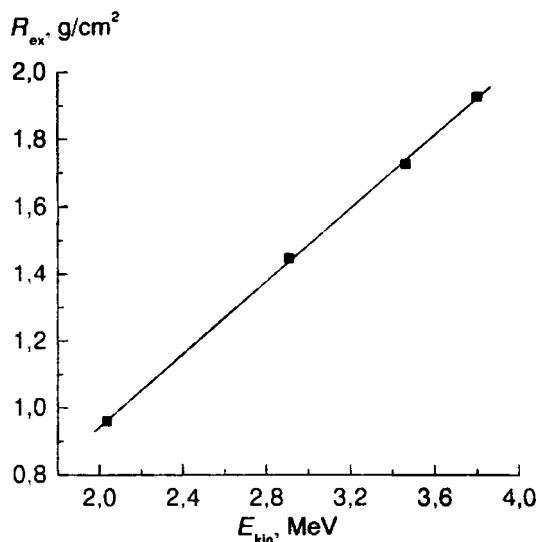


Fig. 3. Extrapolated ranges of electrons as functions of their energy.

nonlinear character. However, over small ranges of values, it is possible to obtain simple empirical formulas that relate the range of a particle to its energy. The measured extrapolated ranges of electrons vs. their kinetic energy are shown in Fig. 3. It is evident that, in an energy range of 2-4 MeV, our results can be approximated with high accuracy by the dependence

$$R_{\text{ex}} = 0.543 E_{\text{kin}} - 0.144,$$

where the electron energy is expressed in terms of MeV, and the extrapolated range is given in terms of g/cm². This formula offers a simple solution to the inverse problem of determining the electron energy from the extrapolated ranges, which was one of the objectives of this study.

Conclusions

Measurements show that our technique for determining the energy of electrons according to their

ranges and absorption in a substance is able to ensure an accuracy of ~1%. The device developed on this basis allows the simple and effective monitoring of the electron beam energy in the ЭЛУ-4 linear accelerator.

Both our device and the empirical energy dependence of the extrapolated ranges may be used for calibrating spectrometers for high-current electron beams.

References

1. *Moskalev V.A. and Sergeev G.I.* Izmerenie parametrov puchkov zaryazhennykh chastits (Measuring the Charged Particle Beams Parameters). – M.: Energoatomizdat, 1991. 240 p.
2. *Hereford F.L. and Swann C.P.* // Phys. Rev. – 1950. – V. 78, – N. 6, – P.727.
3. *Korshunov F.P. and Lazar A.P.* // Izv. Akad. Nauk, Ser. Fiz. – 1995. – V. 59. – N 10. – P.152.

PHOTOASSISTED SCANNING TUNNELING MICROSCOPY FOR INVESTIGATION OF ORGANIC NANOCOMPOSITES

A.E.Pochtenny¹⁾, A.N.Lappo¹⁾, P.Karageorgiev²⁾, D.Neher³⁾, B.Stiller³⁾, T.Kietzke³⁾

¹⁾Belarussian State University of Technology, 220050 Minsk, Belarus, pae@tut.by

²⁾Center of advanced European studies and research, D-53175 Bonn, Germany, karageorgiev@caesar.de

³⁾Potsdam University, 14415 Potsdam, Germany, busti@rz.uni-potsdam.de

It is developed a new method of organic nanocomposite phase analysis in nanoscale based on the surface scanning using scanning tunneling microscope under on/off external laser illumination. The nanocomposite film of ladder-type methyl substituted poly-para-phenylene and poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinilene] was investigated. The mechanisms of the forming of photoassisted scanning tunneling microscopy images are discussed.

Introduction

Photoassisted scanning tunneling microscopy (photoSTM) combines the high spatial resolution of STM with energy selectivity of optical spectroscopy and can be used in nanoscale phase analysis. However, many difficulties restrain the application of photoSTM technique in this area [1]. The main difficult is the heating due to light absorption. The heating causes thermal expansion of STM tip affecting the tunneling gap width. As we have showed in previous reports [2, 3], the illumination of organic semiconductors influences on the STM images and local current-voltage characteristics, but used measuring geometry not excluded the contribution of thermal expansion in these effects. The aim of presented work is the photoSTM investigation of organic nanocomposite film in condition excluded the thermal expansion of STM tip.

Experimental

The photoSTM set-up consists of the ellipsometer ("Multiscop", Optrel GbR, Germany) and the STM ("ExplorerTM", TopoMetrix Co., USA) (Fig. 1). The sample is placed on the glass prism and can be illuminated by He-Ne gas laser ("red laser") with wavelength 633 nm and/or by laser diode ("green laser") with wavelength 532 nm in total-internal-reflection geometry. The sample is exited due to this geometry

by an evanescent wave. Thereby, the thermal expansion of STM tip was reduced by almost two orders of magnitude as compared with direct illumination [4]. The STM images under on/off light exposure during the scanning were measured in air at constant current mode. The STM probes were prepared by cutting of Pt / Ir wire with 0.2 mm in diameter.

Nanoparticles of the conjugated polymers Me-LPPP (ladder-type methyl substituted poly-para-phenylene) and MEH-PPV (poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinilene]) were produced with the miniemulsion method. Monolayer of the particles on glass with ITO covering was prepared by spin-coating. The containing of components in Me-LPPP:MEH PPV blend is 2:1. The size of nanoparticles is in region of 30-80 nm as demonstrated by AFM.

The MEH PPV component of composite absorbs the light of green laser, but Me-LPPP component does not absorb this light. The light of red laser is not absorbed by both components of Me-LPPP:MEH PPV blend [5].

Results and discussion

Fig. 2, 3 present the photoSTM images of Me-LPPP:MEH PPV film surface obtained by switching on/off green laser illumination during scanning. The figures show that the absorbed light changes the height parameter on the surface images. The crosssections on the Fig. 4 demonstrate this effect more detailed as step formation. The light of red laser not changes the STM image of Me-LPPP:MEH PPV film surface. This selectivity of photoSTM images to wavelength evidences of non-thermal nature of effect because of the Pt/Ir tip absorbs light at both operating wavelength and should be thermal expanded by illumination of both red and green lasers. Therefore, the areas on photoSTM images, which are changed under illumination, correspond to MEH PPV component of nanocomposite.

The step formation on photoSTM images of MEH PPV component can be accounted for three causes. At first [3,6], should be taken into account the high electrical resistance and photoconductivity of MEH PPV film. The output voltage of STM control circuit is applied between the conductive ITO layer and STM tip. This voltage distributes between the investigated high-resistance film and tunneling gap, if the film resistance is commensurable to resistance of tunneling gap. The illumination of the film by absorbed wavelength causes the decreasing of film resistance

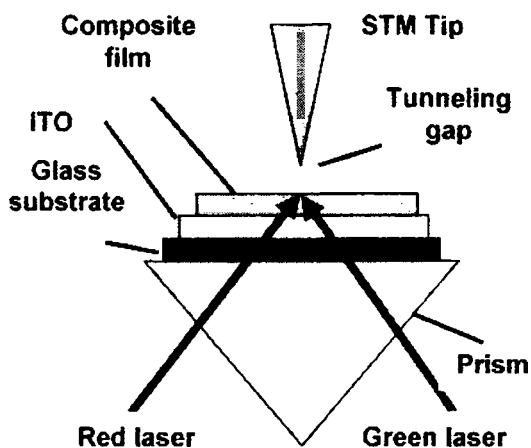


Fig.1. Experimental set-up of photoSTM.

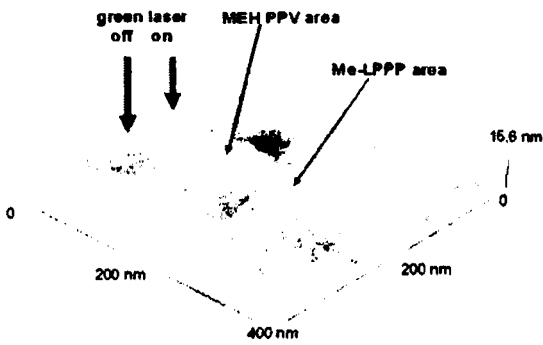


Fig.2. 3d photoSTM image of Me-LPPP:MEH PPV nanocomposite film surface.

due to photoconductivity effect. The current in film-gap structure increases, therefore, the STM feedback moves STM tip farther from the film surface. This shift of STM tip forms a step on STM image.

The effect of step formation on STM image can be quantitatively described. The voltage U_t on the tunneling gap in case of high-resistance sample is equal to

$$U_t = U - IR. \quad (1)$$

where U is the output voltage of STM control circuit, I is the current in investigated film, R is the electrical resistance of the film. The film and the tunneling gap is electrically connect in series, therefore, tunneling current I_t is equal to current in the film I . Then, the tunneling current in framework of most simple model of tunneling is given by equation:

$$I_t = I_0 \exp \left\{ -\frac{2d}{\hbar} \sqrt{2me[V_0 - (U - I_t R)]} \right\}. \quad (2)$$

where I_0 is the pre-exponential factor, d is the tunneling gap width, \hbar is the Planck's constant, m is the electron mass, e is the electron charge, eV_0 is the

tunneling barrier height (the mean value of film and tip workfunction in case of STM).

The tunneling gap width from Eq.2 is given by

$$d = \frac{\hbar \ln(I_0 / I_t)}{2\sqrt{2meV_0 \left[1 - \frac{U}{V_0} + \frac{I_t R}{V_0} \right]}}. \quad (3)$$

Therefore, the step height on the photoSTM image is equal to:

$$H = d_i - d_d = \frac{\hbar \ln(I_0 / I_t)}{2\sqrt{2meV_0}} \times \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{U}{V_0} + \frac{I_t(R - \Delta R)}{V_0}}} - \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{U}{V_0} + \frac{I_t R}{V_0}}} \right\}.$$

where d_i is the tunneling gap width at the scanning under illumination, d_d is the tunneling gap width at the scanning without illumination, ΔR is the change of film resistance as a result of illumination.

Thermal expansion of investigated film due to light absorption can be other cause of step formation, but the magnitude of expansion equal to about 8 nm (Fig. 4) is not real for film with 30-80 nm in thickness. Additional, the magnitude of thermal expansion not depends on the tunnelling current.

The decreasing of tunnelling barrier height by light absorption and transfer of electrons on the higher energy levels can be also the cause of step formation. The light tunneling current in this case is equal to

$$I_t = I_0 \exp \left\{ -\frac{2d}{\hbar} \sqrt{2me[V_0 - \Delta V - U]} \right\}. \quad (4)$$

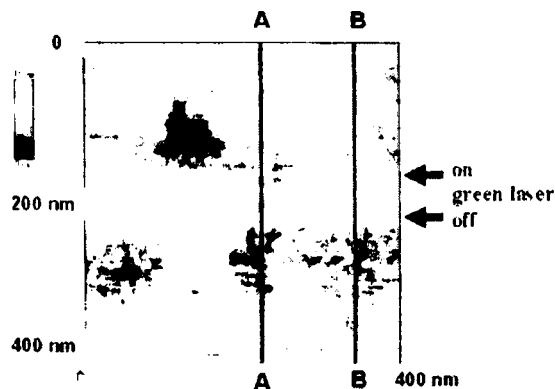


Fig.3. 2d photoSTM image of Me-LPPP:MEH PPV nanocomposite film surface.

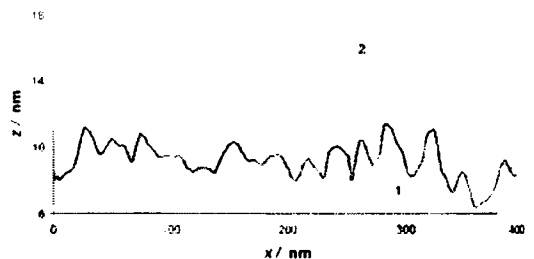


Fig.4. Crosssections AA (curve 1) and BB (curve 2) of two-dimensional surface image (see Fig.3).

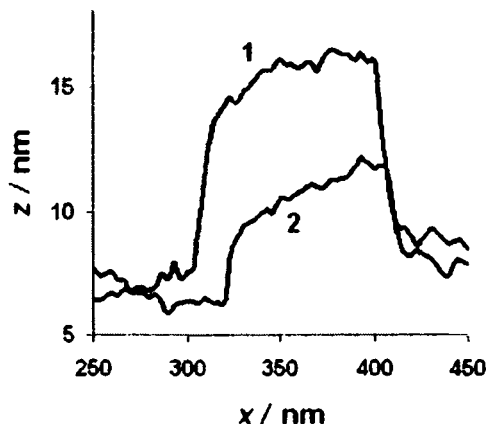


Fig.5. Crosssections BB of two-dimensional surface image (see Fig.3), measured at tunneling current 1 nA (curve 1) and 6 nA (curve 2)

where $e\Delta V$ is the decreasing of tunnelling barrier height (absorbed photon energy). Therefore, the step height is equal to

$$H = d_l - d_d = \frac{h \ln(I_0 / I_l)}{2\sqrt{2meV_0}} \times \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\Delta V}{V_0} - \frac{U}{V_0}}} - \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{U}{V_0}}} \right\} \quad (5)$$

and step height should be decreased by increasing of tunnelling current.

The step formation in really situation can be caused by all three mechanisms. Fig. 5 shows that the step height on the photoSTM image of Me-LPPP:MEH PPV composite film decreases at the increasing of tunnelling current. Therefore, the main mechanism of photoSTM image forming in MEH PPV is the tunnelling barrier decreasing induced by light absorption.

Conclusions

PhotoSTM measurements were employed to investigation of Me-LPPP:MEH PPV nanocomposite film. Total-internal-reflection geometry of experiment excluded the thermal expansion of STM tip and provided the selectivity of photoSTM response to wavelength of light excitation. The film surface scanning under on/off external illumination allows identifying the components of nanocomposite.

Acknowledgements

We thank the Bundesministerium fur Bildung und Forschung for funding this work (grant BLR03/002).

References

1. Grafstroem S. // J. Appl. Phys. – 2002. – V. 91. – № 4. – P. 1717.
2. Pochtenny A.E., Stukalov O.M., Mironov V.L et al. // Phys. Low-Dimens. Struct. – 2001. – V. 3/4. – P.109
3. Stukalov O.M., Pochtenny A.E., Mironov V.L et al. // Phys. Low-Dimens. Struct. – 2002. – V. 5/6. – P.121.
4. Smith D.A., Owens R.W. // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V. 76. – P.3825.
5. Ruhstaller B., Scott J.C., Brock P.J. et al. // Chem. Phys. Lett. – 2000. – V. 317. – P.238.
6. Pochtenny A.E., Stukalov O.M. // Phys. Low-Dimens. Struct. – 2002. – V. 5/6. – P.129.

THE STUDY OF THE DESORPTION/IONIZATION FROM THE SURFACES PREPARED BY THE TRACK MEMBRANE TECHNIQUE

N.B.Polyakov¹⁾, D.I.Zagorski²⁾, S.A.Bedin²⁾, A.A.Volosnikov¹⁾,
V.V.Belan¹⁾, B.V.Mchedlishvili²⁾, V.A.Oleinikov¹⁾

¹⁾*Shemyakin-Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry, Russian Acad. of Sci.*

E-mail: voleinik@mail.ru

²⁾*Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Science, Moscow.*

E-mail: mic@eimb.ru

Ensembles of micro- and nanowires obtained as a replicas from polymer track membranes could be used for local enhancing of electric field near the surface. In this paper this well-known effect was used for formation of ion beam. We used copper or nickel wires for ejection of some polypeptides and proteins – as an ion source in mass-spectrometer. We suppose that new type of ion-emitters for mass-spectrometers could be developed on the base of such wires ensembles.

Introduction

Track membranes, obtained by swift heavy ions irradiation of polymer films, are known to be the matrixes for template synthesis. It is well-known that ion track membranes can be replicated by electrochemically depositing of different materials into their pores. This is the basic idea of so-called template method of synthesis. The advantages of this technique is the possibility of varying of almost all growth parameter. Different types of metal or polymer micro- and nanowires (NW/NW) were obtained and used. Ensembles of these NW/MW could be used for taking off heat (effective cooler) and as electron emitters (cold cathodes). The base of the last application is the ability to produce local enhancing of electric field close to MW/NW surfaces. The amplifiers role plays the tips of MW/NW with the small radius of curvature (lightning rod effect). In the case of electromagnetic field (under the laser field irradiation) resonance mechanism of local field amplification is also taken place. Two main shapes of wires are known- conical and cylindrical. The shape depends on the shape of pores in membrane, which, in their turn, depend on ion irradiation condition and etching parameters. In this work we demonstrated the possibility of ions beam formation from the metal MW/NW ensemble. We also investigated the effect of shape on emission parameters.

Experiment and Results

PET track membranes with diameters 0.03 – 1.5 μm and pores density 10^6 – 10^9 were used as a templates for fabrication of copper and nickel cylindrical replicas of different length. Chlorosulphate and sulphate electrolytes were used for electrochemical

deposition of these metals. Current density was 0.03-0.05 for nickel and 0.02-0.03 A per cm^2 for copper. The deposition time (few minutes) determined the length of NW/MW. The topography and structure of cylindrical wires – protrusions- were investigated with different types of microscopy techniques– TEM, SEM and AFM.

To study the desorption/ionization processes the analyte was deposited on the surface of metal MW/NW. Prepared substrates were maintained into the ion source of mass-spectrometer (VISION-2000, Thermo-bio analyser, UK) and irradiated by short pulse of nitrogen laser (wavelength 337 nm). Ions were analyzed by time of flight mass analyzer.

Varying parameters of MW/NW structures new characteristics caused by electromagnetic resonance in nanostructures of MW/NW surfaces and enhancing of local electromagnetic field, were found. Mass-spectra of polypeptides and small proteins from the analytes deposited on the copper or nickel substrates with cylindrical protrusions are presented and discussed. Diameter of protrusions is 0.03-1.0 μm , high up to 5 μm , surface density up to 10^9 cm^2 . Conical and cylindrical wires were used and compared.

Conclusion

In this paper the possibility of new application of ion-track technology was demonstrated. Beginning from ion-beam for well-known production of ion-tracks we ended with the new type of ion-source for Mass-spectrometer

This work has been supported by RFBR Nos. 04-03-81009 and 04-04-81023.

Н
В
С
Е
Х
И
Л
О
Ф

РОСТ МОНОКРИСТАЛЛОВ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩЕЙ ФАЗЫ В ПЛЕНКАХ ОЛОВО-ФУЛЛЕРИТ, СТАБИЛЬНЫХ К РАСПЫЛЕНИЮ

Л.В. Баран¹⁾, В.А. Ухов²⁾

¹⁾ Белорусский государственный университет, 220050 Минск, пр. Ф. Скорины, 4
тел. 2095513, e-mail: baran@bsu.by

²⁾ УП «БЕЛМИКРОСИСТЕМЫ», 220064 Минск, ул. Корженевского, 12
тел. 2121814, e-mail: office@bms.by

Методами растровой электронной микроскопии, оже-электронной спектроскопии и рентгеновской дифракции исследованы структура, фазовый и элементный состав пленок олово – фуллерит, а также рельеф поверхности после распыления ионами Ag^+ с энергией $E = 3,5$ кэВ. Выявлено, что при хранении на воздухе в пленках Sn – C_{60} образуются фуллеренсодержащие монокристаллы в виде лепестков толщиной 50-100 нм и длиной до 40 мкм. При распылении пленок ионами аргона лепестковые образования препятствуют эрозии поверхности.

Введение

Взаимодействие ускоренных заряженных частиц с новой аллотропной фазой углерода — фуллеритом, вызывает повышенный интерес у исследователей. Перспектива использования фуллеренсодержащих материалов в космической технике делает актуальной задачу изучения воздействия ионных и электронных пучков на такие материалы. В работах [1-3] установлено, что распыление фуллерита и графита происходит сходным образом. Под действием бомбардировки ионами цезия с энергией 18,5 кэВ имеет место деструкция молекул фуллерита и образуется приповерхностный слой, состоящий из молекул C_{60} и их осколков C_n ($n < 60$). Эмиссия колебательно-возбужденных гомо- и гетероядерных молекулярных комплексов происходит именно из этой области, обогащенной имплантированными атомами цезия [1, 2]. На этой стадии процесса различие между фуллеритом и графитом состоит в том, что крупные колебательно-возбужденные углеродные кластеры в приповерхностном слое фуллерита уже существуют.

При облучении пленок C_{60} ионами аргона с энергией 0,1-1 кэВ обнаружено, что при небольших толщинах пленок наблюдаются эффекты блистеринга, связанные с диффузией имплантированных частиц аргона по интерфейсной границе слой/подложка. Увеличение толщины пленок приводит к снижению блистерообразования [3]. В области энергий ионов около 0,2 кэВ наблюдаются пороговые эффекты в распылении, что существенно выше, чем для графитов. Для зависимости выхода от энергии ионов показано, что она описывается в рамках приближения Зигмунда-Фальконе, учитывающего эффекты неизотропности в каскадах столкновений, с приближением Юдина для распыления простых материалов.

В настоящей работе представлены результаты исследования структуры, элементного, фазового состава пленок олово - фуллерит и морфологии поверхности после распыления ионами аргона.

Методика эксперимента

Двухслойные пленки олово – фуллерит получены методом термического испарения в вакууме на установке «ВУП – 5М». На неподогреваемой подложке из окисленного монокристаллического кремния с ориентацией поверхности (111) сначала

конденсировалась пленка фуллерита толщиной 150 нм, затем слой олова толщиной 130 нм. Рентгенофазовые исследования выполнялись на дифрактометре «ДРОН – 3.0» в медном K_{α} – излучении с применением системы автоматизации на базе персонального компьютера, включающей все функции управления гониометром и программы обработки спектров. Структура пленок исследовалась на растровом электронном микроскопе «LEO 1455 VP», анализ элементного состава проводился с помощью рентгеноспектрального микроанализатора «Rontec» и сканирующего оже-электронного спектрометра «PHI – 660». Распыление пленки осуществлялось ионами Ag^+ с энергией 3,5 кэВ.

Результаты эксперимента

Методом растровой электронной микроскопии установлено, что свежеприготовленные пленки олово – фуллерит имеют поликристаллическую структуру со средним размером зерен 1,2 мкм. На спектрах рентгеновской дифракции идентифицируется олово с тетрагональной решеткой ($a = 0,5830$ нм, $c = 0,3180$ нм) и фуллерит с гексагональной решеткой ($a = 1,002$ нм, $c = 1,638$ нм).

После хранения на воздухе на поверхности пленок обнаружены лепестковые образования толщиной 50-100 нм, достигающие в длину 40 мкм (рис. 1). Методом рентгеноспектрального микроанализа установлено, что лепестки состоят из углерода. Входят ли другие элементы в состав этого образования данным методом определить нельзя, поскольку размер области формирования сигнала (1-3 мкм) на порядок превышает толщину лепестка.

Метод оже-спектроскопии позволяет анализировать элементный состав тонких слоев (3 нм) с пошаговым распылением. На рис. 2 представлены концентрационные профили распределения элементов по глубине в двух различных областях (на однородной поверхности без образований (а) и в лепестке (б)).

В первом случае за 2,25 мин распыления ионами аргона пленок Sn – C_{60} концентрация олова уменьшается от 80 % на поверхности до 0 % в слое фуллерита.

Во втором случае в течение первых трех минут распыления лепестка атомная доля углерода и олова постоянны и составляют 25 и 75 % соответственно (рис. 2, б). При дальнейшем распыле-

нии наблюдается плавное изменение концентрации олова до 15 % и углерода до 85 % и остаются таковыми в течение 20 мин распыления.

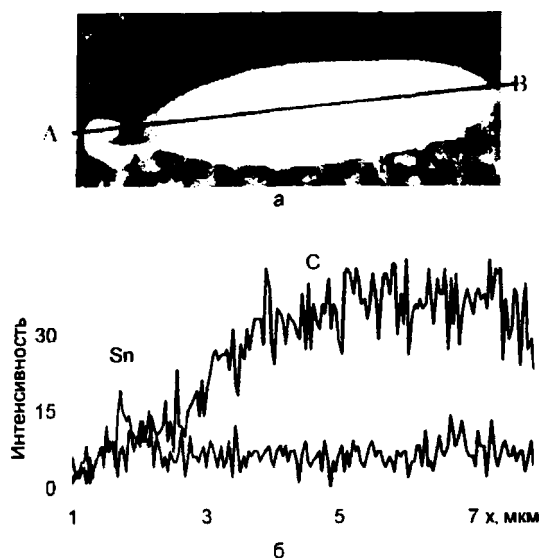


Рис. 1. Структура пленок олово – фуллерит после хранения на воздухе (а) и распределение элементов вдоль выделенного направления АВ, полученное методом рентгеноспектрального микроанализа (б)

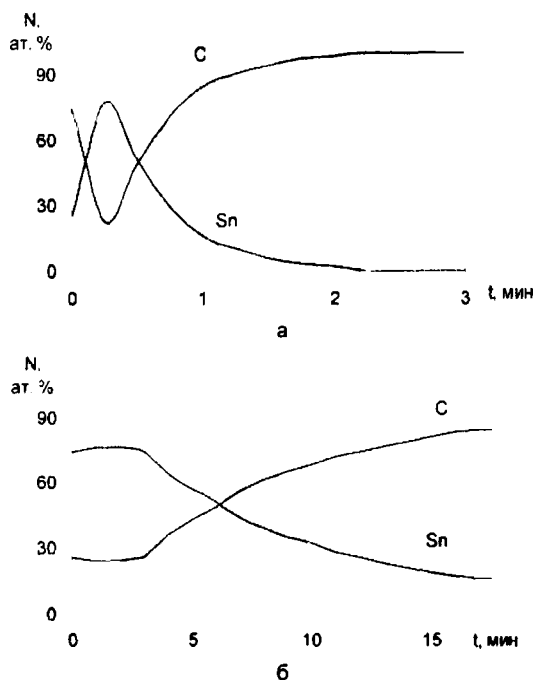


Рис. 2. Распределение элементов в пленках олово – фуллерит по глубине, полученное методом ожеспектроскопии: в области без образований (а); в области лепестка (б)

При исследовании методом растровой электронной микроскопии рельефа поверхности пленок после облучения ионами аргона обнаружено, что места, прикрытые лепестками и сами лепестки практически не распылились, хотя прилегающие области вытравлены до монокристаллического кремния, являющегося подложкой (рис. 3).

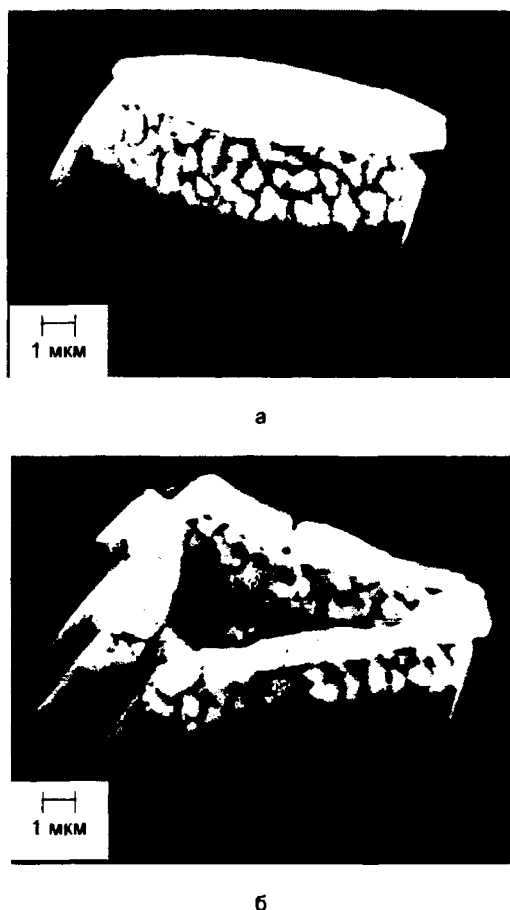


Рис. 3. Вид пленки олово – фуллерит после распыления ионами аргона ($E = 3,5$ кэВ)

Такой экспериментальный факт может быть объяснен различной скоростью распыления. Лепестки представляют собой монокристаллы фуллерита. Их рост обусловлен внутренними механическими напряжениями, возникающими в системе олово – фуллерит при конденсации на окисленный кремний в результате несоответствия параметров кристаллических решеток контактирующих материалов, различием коэффициентов термического расширения пленки и подложки и структурными дефектами.

Распыление является результатом каскада атомных столкновений в поверхностных слоях твердого тела. Процессы, происходящие при этом, аналогичны процессам образования радиационных повреждений в объеме твердого тела.

В кристаллических материалах на вероятность выбивания атомов из равновесных положений при атомных столкновениях, а также на развитие каскада столкновений оказывает влияние структура кристалла. Это влияние выражается в эффектах каналирования и блокировки, а также фокусировки и затенения [4].

В случае металлических мишеней наиболее существенны процессы упругих столкновений. Даже если падающая частица отдаст часть своей энергии на возбуждение электронов, эта энергия мгновенно распределится между всеми электронами и не приведет к выбиванию атома из узла

кристаллической решетки. В диэлектриках время жизни возбужденного электронного состояния может быть достаточно большим для того, чтобы энергия возбуждения перешла в кинетическую энергию атома. Имеется ряд каналов, по которым это может четко реализовываться: примером может служить возбуждение молекулы из основного связанного состояния в состоянии антисвязывающего взаимодействия. Если время жизни этого состояния сравнимо с временем, требующимся для распределения ядер за счет их взаимного отталкивания, то происходит диссоциация.

Коэффициент распыления монокристаллических мишеней обнаруживает анизотропию вследствие упорядоченного расположения атомов в рядах и плоскостях. При падении первичных частиц вдоль низкоиндексного кристаллографического направления коэффициент распыления уменьшается в результате каналирования. Высокоскоростные частицы, движущиеся почти параллельно плотноупакованному ряду или плоскости атомов в кристалле, претерпевают серии коррелированных скользящих столкновений, которые плавно отклоняют их от ряда или плоскости. Для таких каналирующих атомов вероятность сильных столкновений с атомами решетки значительно меньше, чем для частиц со случайными траекториями. Эффекты каналирования присутствуют в значительном угловом диапазоне около каждой оси или плоскости кристалла. Согласно модели Ондерделиндена [4], каналированные частицы не дают вклада в распыление.

Если хорошо коллимированный пучок ионов с энергией в несколько кэВ направляется на монокристалл параллельно низкоиндексному кристаллографическому направлению или плоскости, то наблюдаемый коэффициент распыления обычно оказывается меньшим, чем для поликристаллического материала. При наличии упорядоченной атомной структуры атомы подповерхностных слоев оказываются «в тени» атомов поверхностного слоя. В связи с этим вероятность столкновения в этих подповерхностных слоях уменьшается.

Каналирование уменьшает коэффициент распыления, причем влияние каналирования осла-

бевает при переходе от грани (110) к грани (100) и далее к грани (111) для ГЦК металлов. Это связано с тем, что энергия связи атомов на низкоиндексной грани монокристалла больше, чем на высокоиндексных.

В гексагональных кристаллах, к которым относятся и фуллерит, наиболее открыты оси $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ и $\langle 0001 \rangle$, плоскости (1010) и (0001).

Вторым фактором, замедляющим распыление пленки, является зарядка лепесткового кристалла. При облучении пленок ионами аргона в лепестке накапливается электрический заряд, так как фуллерит является диэлектриком, а контакт между «лепестком» и оловянной пленкой практически отсутствует.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что при хранении на воздухе в пленках олово – фуллерит образуются лепестковые монокристаллы фуллерита. При распылении пленок Sn – C₆₀ ионами аргона с энергией 3,5 кэВ лепестковые кристаллы препятствуют эрозии поверхности в результате каналирования ионов и низкой проводимости лепестков

Авторы выражают благодарность Г.П. Окатовой за помощь в проведении структурных исследований методом рентгеновской дифракции.

Список литературы

1. Беккерман А.Д., Веревкин И.В., Верхотуров С.В., Гулямова О.В., Джемилев Н.Х., Максимов С.Е., Соломко В.В. // Известия АН. Сер. Физическая. – 1996. – Т. 60, № 7. – С. 121.
2. Bekkerman A.D., Dzhemilev N.K., Maksimov S.E., Solomko V.V., Verkhoturov S.V., Vervovkin I.V. // Vacuum. – 1996. - V. 47. - № 9. - P. 1073.
3. Сошников И.П., Лунев А.В., Гаевский М.Э., Роткина Л.Г., Барченко В.Т. // Ж. техн. физ. – 2000. – Т. 70, № 6. – С. 98.
4. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Физическое распыление одноэлементных твердых тел. Пер. с англ. Под ред Р. Берриша. — М.: Мир, 1984. — 336 с.

GROWTH OF MONOCRYSTALS OF THE FULLEREN-CONTAINING PHASE IN TIN – FULLERITE FILMS, STABLE TO SPUTTERING

L.V.Baran¹⁾, V.A.Ukhov²⁾

¹⁾Belarusian State University, F. Skorina Av. 4, Minsk 220050, Belarus
e-mail: baran@bsu.by

²⁾UE «BELMICROSYSTEM», 220064 Minsk, Korjenevski str., 12
e-mail: office@bms.by

Methods of raster electronic microscopy, Auger-electronic spectroscopy and X-ray diffraction were studied structure, phase and element structure of tin – fullerite films, and also a relief of a surface after sputtering by ions Ar⁺ with energy E = 3,5 keV. It is established, that at storage on air in Sn – C₆₀ films are formed fullerene-containing monocrystals as petals thickness from 50 up to 100 nanometers and length from 1 up to 40 microns. At sputtering of films by ions of argon petals formations interfere with erosion of a surface.

РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА МОЩНЫЕ МОП-ТРАНЗИСТОРЫ

Ю.В.Богатырев¹⁾, В.И.Кульгачев¹⁾, Л.П.Ануфриев²⁾, И.И.Рубцевич²⁾, А.М.Алиев²⁾

¹⁾Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, 220072, Минск, ул. П.Бровки, 17, тел. (017) 284-12-89;

²⁾НПО «Интеграл», 220108, Минск, пл. Казинца, 1

Рассмотрены методы регулирования порогового напряжения мощных МОП-транзисторов с использованием гамма-излучения Co^{60} и термического отжига. Установлены оптимальные дозы и температуры радиационно-термического воздействия, которые обеспечивают получение параметров транзисторов в пределах технических условий.

Введение

В настоящее время является актуальным применение ионизирующих излучений в производстве полупроводниковых приборов на основе использования достижений радиационной физики твердого тела. В основе радиационной технологии лежат два главных результата воздействия излучений на твердотельные объекты: образование устойчивых радиационных дефектов в биполярных р-п-структурах и изменение зарядовых свойств структур металл-оксид-полупроводник (МОП) [1,2]. Указанные результаты приводят к изменению основных электрофизических характеристик полупроводниковых структур. Отбор полезных для практики изменений свойств полупроводниковых структур в условиях облучения позволяет целенаправленно регулировать основные параметры биполярных и МОП-приборов, а также решать задачи повышения надежности и выхода годных изделий.

Радиационная технология приборов со структурой металл-оксид-полупроводник (МОП) базируется на изменении зарядовых свойств и параметров МОП-структур под действием облучения и термического отжига [3]. При этом осуществляется контролируемое введение положительного заряда в SiO_2 , который сохраняется длительное время вследствие большой глубины центров захвата дырок в запрещенной зоне оксида кремния.

Радиационные изменения характеристик МОП-транзисторов связаны, во-первых, с захватом свободных носителей на глубокие центры (ловушки) в объеме диэлектрика и, во-вторых, с образованием поверхностных состояний на границе раздела диэлектрик-полупроводник. Захват носителей заряда в объеме SiO_2 и на уровни поверхностных состояний вызывает сдвиг пороговых напряжений, а увеличение плотности поверхностных состояний приводит к дополнительному рассеянию подвижных носителей заряда и к уменьшению крутизны стокзатворной вольт-амперной характеристики МОП-транзисторов [1].

Кроме того, изменение концентрации основных носителей заряда в области канала в кремниевой подложке также используется для радиационного регулирования порогового напряжения на этапе изготовления пластин транзисторных МОП-структур [4].

Исследования в работе [5] показали, что для эффективного управления параметрами п-канальных МОП-транзисторов в БИС ОЗУ оптимальным режимом воздействия гамма-излучения

Co^{60} является доза $D=10^4$ Гр, отжиг при $T=573$ К в течение 10 ч. В результате применения радиационно-термического воздействия выход годных МОП БИС увеличился на 40%.

В работе [6] повышение быстродействия мощных МОП-транзисторов фирмы «SGS Thomson» достигалось с помощью облучения электронами с $E=12$ МэВ, флюенсом $3,5 \cdot 10^{14}$ см⁻² с последующим отжигом при $T=588$ К в течение 4-8 ч. При этом время восстановления напряжения уменьшалось в 3 раза, обеспечивая приемлемые значения порогового напряжения <2 В.

Основная часть

В данной работе предложены методы регулирования порогового напряжения U_T мощных МОП-транзисторов (МОПТ) с использованием гамма-излучения Co^{60} и стабилизирующего термического отжига.

Объектами исследования были мощные п- и р-канальные МОПТ, изготовленные по стандартной промышленной ДМОП технологии с двойной диффузией и вертикальным стоком. Транзисторы имели максимальную выходную мощность 150 Вт, предельный ток стока $I_{сmax}=19-50$ А, напряжение сток-исток 60-100 В.

В соответствии с техническими условиями (ТУ) величина порогового напряжения исследованных мощных МОП-транзисторов должна быть в пределах $U_T=2\pm 4$ В. Однако отдельные МОПТ имели другие значения U_T .

Облучение МОПТ гамма-квантами Co^{60} проводилось на установке «Исследователь» в Институте физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси. Мощность дозы облучения составляла 1,0-1,5 Гр/с, доза облучения $D = 10^2 \pm 10^4$ Гр.

Термический отжиг облученных транзисторных структур проводился на воздухе или в азоте при температурах 408-723 К в течение 0,3-3,0 ч.

Режим термической обработки определялся по-разному для облученных МОП-транзисторов в корпусах и для структур МОПТ на пластинах. В первом случае температура отжига была ограничена термостойкостью корпуса транзисторов, а во втором — использовалась стандартная технологическая операция вжигания металлизации. В результате были установлены оптимальные режимы термообработки, обеспечивающие коррективную U_T в пределах ТУ: отжиг при $T=408$ К, 3 ч — для МОПТ в корпусах, а также отжиг при $T=723$ К, 20 мин — для структур МОПТ на пластинах.

Влияние облучения и отжига на параметры п-канальных МОПТ ($I_{\text{сmax}}=50$ А) представлено на рис. 1, а (МОПТ в корпусах) и рис. 1, б (структуры МОПТ на пластинах).

Как видно, после радиационно-термического воздействия величина порогового напряжения МОПТ в корпусах вышла за пределы ТУ и стала меньше 2 В уже при относительно небольших дозах облучения. В случае МОПТ на пластинах величина порогового напряжения остается в пределах ТУ (до 4 В) во всем исследованном диапазоне доз облучения.

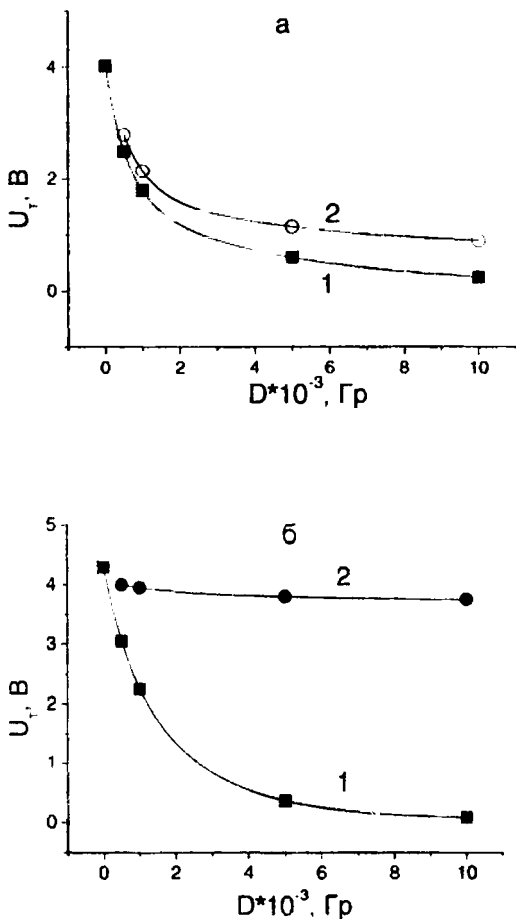


Рис. 1. Дозовые зависимости порогового напряжения МОПТ в корпусах (а) и на пластинах (б). 1 — после облучения; 2 — после отжига.

На рис. 2 показаны дозовые зависимости порогового напряжения других типов п-канальных МОПТ ($I_{\text{сmax}}=28$ А) (а) и р-канальных МОПТ ($I_{\text{сmax}}=19$ А) (б).

Для более точной оценки оптимальных доз облучения на основе полученных экспериментальных данных с помощью регрессионного анализа были рассчитаны зависимости $U_T(D)$ различных видов МОПТ, например: п-канальные МОПТ ($I_{\text{сmax}}=50$ А) в корпусах после облучения:

$$U_T(D) = -0,022 + 1,341 \exp(-D/6,261) + 1,564 \exp(-D/0,463) + 1,137 \exp(-D/1,214);$$

и те же МОПТ после отжига:

$$U_T(D) = 0,762 + 1,110 \exp(-D/0,676) + 1,111 \exp(-D/0,675) + 1,084 \exp(-D/4,843);$$

п-канальные МОПТ ($I_{\text{сmax}}=50$ А) на пластинах после облучения:

$$U_T(D) = 0,056 + 1,442 \exp(-D/2,237) + 1,356 \exp(-D/0,727) + 1,446 \exp(-D/2,259);$$

и те же МОПТ после отжига:

$$U_T(D) = 3,727 + 0,113 \exp(-D/4,401) + 0,113 \exp(-D/4,422) + 0,119 \exp(-D/0,997);$$

п-канальные МОПТ ($I_{\text{сmax}}=28$ А) в корпусах после облучения:

$$U_T(D) = -0,031 + 1,061 \exp(-D/0,880) + 2,122 \exp(-D/0,8804).$$

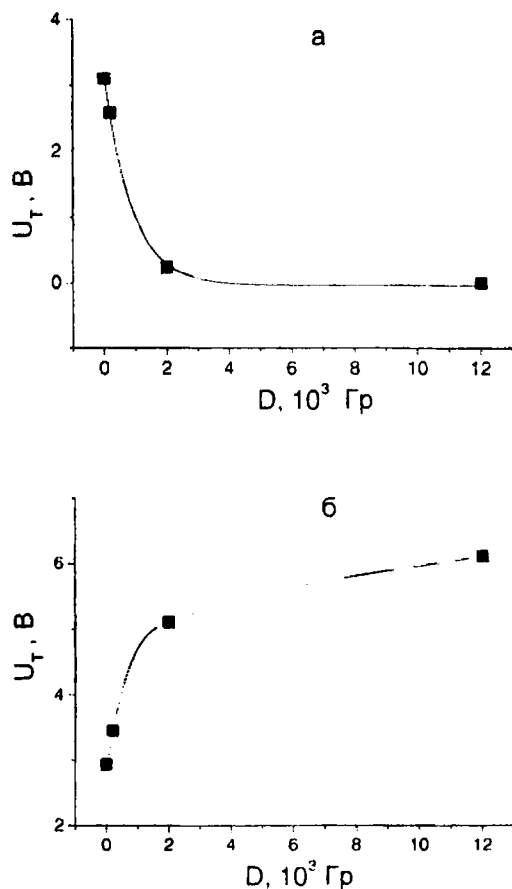


Рис. 2. Дозовые зависимости порогового напряжения п-канальных (а) и р-канальных (б) МОПТ.

В результате из полученных аналитических зависимостей были определены оптимальные дозы облучения, обеспечивающие регулирование параметров различных видов МОПТ в пределах ТУ после облучения и отжига (таблица).

Таблица
Оптимальные дозы облучения различных видов МОПТ

Тип МОПТ	D, Гр
n-МОПТ (50 А, корп.)	$5 \cdot 10^2 \div 1,2 \cdot 10^3$
p-МОПТ (50 А, пласт.)	$5 \cdot 10^2 \div 1 \cdot 10^4$
n-МОПТ (28 А, корп.)	$1 \cdot 10^2 \div 7 \cdot 10^2$
p-МОПТ (19 А, корп.)	$1 \cdot 10^2 \div 6 \cdot 10^2$

Важным результатом является и тот факт, что у структур n-канальных МОПТ на пластинах в результате облучения при $D=10^4$ Гр и отжига при 723 К достигалось снижение разброса U_T на 30-40% (рис. 3).

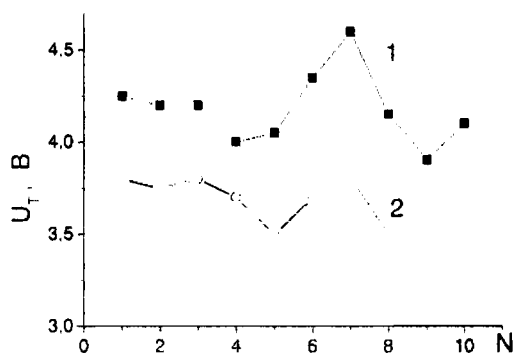


Рис. 3. Разброс порогового напряжения МОПТ по 10 точкам на пластине. 1 – исходный; 2 — после облучения и отжига.

Необходимо также отметить, что после дозы гамма-излучения до 10^4 Гр и отжига до 723 К граница раздела оксид-кремний существенно не изменяется. Поэтому заметно не снижается и подвижность носителей заряда в канале транзисторов, т. е. не уменьшается крутизна вольтамперных характеристик МОПТ.

Проведенные испытания радиационно-обработанных МОП-приборов показали их стабильную работоспособность и соответствие всех основных параметров нормам ТУ, а также повышение выхода годных изделий.

Заключение

Разработаны методы регулирования порогового напряжения мощных МОП-транзисторов с использованием гамма-излучения Co^{60} и термического отжига. Установлены оптимальные режимы радиационно-термического воздействия, которые обеспечивают получение параметров транзисторов в пределах технических условий и повышение выхода годных изделий.

Для более точной оценки оптимальных доз облучения на основе полученных экспериментальных данных с помощью регрессионного анализа рассчитаны дозовые зависимости порогового напряжения различных видов мощных МОПТ.

Список литературы

1. Коршунов Ф.П., Богатырев Ю.В., Вавилов В.А. Воздействие радиации на интегральные микросхемы. Минск: Наука и техника, 1986. 254 с.
2. Коршунов Ф.П. // Вестник АН СССР. - 1982. - № 11. - С.80.
3. Вавилов В.С., Горин Б.М., Данилин Н.С. и др. Радиационные методы в твердотельной электронике. М.: Радио и связь, 1990. 184 с.
4. Ануфриев Л.П., Голубев Н.Ф., Рубцевич И.И. // Сб. науч. трудов «Вузовская наука, промышленность, международное сотрудничество». - Минск, 2004. - С.128.
5. Коршунов Ф.П., Богатырев Ю.В., Березина Г.М. и др. // Весті АНБ. Сер. фіз.-мат. навук. - 1993. - № 4. - С.67.
6. Frisina F., Tavolo N., Comlia E. et al. // Radiat. Phys. Chem. - 1990. - Vol. 35, N 4-6. - P.500.

RADIATION-THERMAL INFLUENCE ON POWER MOS TRANSISTORS

Yu.V.Bogatyrev¹⁾, V.I.Kulgachev¹⁾, L.P.Anufriev²⁾, I.I.Rubtsevich²⁾, A.M.Aliev²⁾

¹⁾ Institute of Solid State and Semiconductor Physics of NAS of Belarus, 220072, Minsk, P.Brovki Str., 17, ph. (017) 284-12-89;

²⁾ Scientific-Production Corporation "Integral", 220108, Minsk, Kazintsa Sq., 1

Methods of regulation of a threshold voltage of power MOS transistors with use of gamma-irradiation Co^{60} and thermal annealing have considered. Optimum dozes and temperatures of radiation-thermal treatment which provide reception of parameters of transistors within the limits of specifications have been established. On the basis of the received experimental data with the help of the regression analysis doze dependences of a threshold voltage of various kinds of power MOS transistors have been calculated.

МОДЕРНИЗАЦИЯ УСКОРИТЕЛЯ ЭСУ-2, ПРИМЕНЯЕМОГО ПРИ ИССЛЕДОВАНИЯХ И РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ СОЗДАНИЯ ИЗДЕЛИЙ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Е. Б. Бойко, В. Ф. Григорьев, В. В. Данилевич, А. С. Камышан, А. Е. Лагутин, Т. В. Поздеева
 Научно-исследовательское учреждение "Институт прикладных физических проблем
 им. А. Н. Савченко" Белгосуниверситета, ул. Курчатова 7, 220064 Минск, Беларусь
 Тел/факс: +375 17 2124833; e-mail: KomarovF@bsu.by

Приведены результаты проведенной модернизации электростатического ускорителя ионов ЭСУ-2, предназначенного для проведения исследований в области физики взаимодействия заряженных частиц с твердым телом как фундаментального, так и прикладного характера.

Введение

Электростатические ускорители – один из основных типов ионных ускорителей, которые эффективно используются как для модификации свойств материалов, так и для анализа созданных приборных структур и изделий.

Принцип действия электростатического ускорителя заключается в ускорении пучка заряженных частиц, прямолинейно движущихся в вакууме, в равномерно распределенном электрическом поле. Ускоряющее высокое напряжение в диапазоне от сотен кВ до нескольких МВ создается с помощью электростатического генератора Ван-де-Граафа. Ионный пучок формируется при помощи газового высокочастотного ионного источника, снабженного устройствами вытягивания и фокусировки пучка. Для достижения наибольшего ускоряющего напряжения ускоритель помещается в герметически закрытый сосуд, заполненный осушенным газом или смесью газов с высокими электроизолирующими свойствами под давлением 0,5..3 МПа. Для очистки ионного пучка и стабилизации энергии ионов используется электромагнитный масс-сепаратор с высокостабилизированным по току питанием. Электронная система стабилизации позволяет добиться снижения колебаний ускоряющего напряжения на высоковольтном электроде генератора Ван-де-Граафа до величины порядка 0,1 %. Высокая степень моноэнергетичности ионного пучка является определяющей для спектрометрии РОР высокого разрешения, например, при использовании электростатического анализатора энергии рассеянных ионов. В то же время, при ионной имплантации главным фактором эффективности ускорителя является величина ионного тока на мишени. Наконец, в обоих случаях полученный результат зависит от глубины рабочего вакуума, создаваемого откачной системой ускорителя.

Модернизация ускорителя ЭСУ-2

Модернизация ускорителя ионов ЭСУ-2 проводилась в 2001-2004 г.г. в рамках задания ГНТП «Разработать и изготовить уникальные приборы и установки для научных исследований» с целью повышения монохроматичности, расширения энергетического и токового диапазонов ионного пучка.

Модернизации подверглись практически все основные узлы и системы ускорителя (рис. 1).

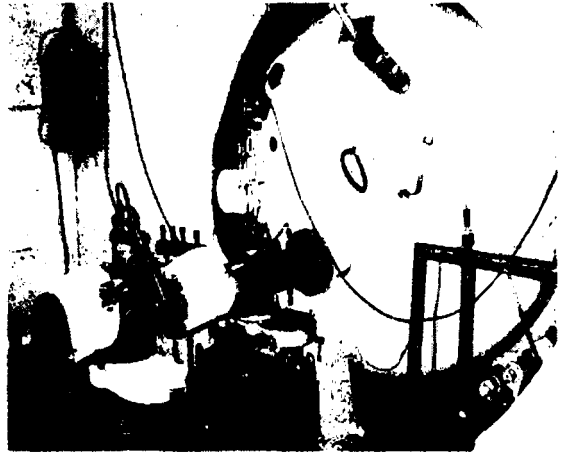


Рис. 1. Ускоритель ионов ЭСУ-2 (вид спереди).

Проведены разработка и замена широкоапертурной ускоряющей трубки с плоскими полеформирующими электродами и резистивного делителя напряжения [1]; ВЧ-ионного источника с высокочастотным генератором [2]; системы зарядки, состоящей из высоковольтного генератора тока/напряжения, зарядной ленты, контактных ионизаторов [3]. Для повышения КПД использования ионного пучка и его плотности установлена новая система формирования ионного пучка, состоящая из корректоров положения пучка и триплета квадрупольных электростатических линз с высокостабилизированными высоковольтными регулируемые блоками питания. Проведен переход на безмасляную систему получения рабочего вакуума ($1 \div 2 \cdot 10^{-4}$ Па). Увеличен токовый диапазон источника питания масс-сепаратора до 50 А, что позволило расширить энергетический диапазон выводимых на мишень ускоренных ионов с большими массами (вплоть до Ag^+) до 1000 кэВ.

Технические характеристики электростатического ускорителя после проведенной модернизации достигли следующих величин: диапазон энергий ускоряемых ионов от 180 до 1000 кэВ; ускоряемые ионы (из газов) от H^+ до Ag^+ ; немонохроматичность ионного пучка на выходе из ускоряющей трубки не более 2%; ток на мишени (для протонного пучка с энергетическим разбросом не более 0,1% при угле поворота 45°) до 40 мкА.

Ускоритель предназначен для:

1) проведения исследований по физике взаимодействия ускоренных в широком энергетиче-

ском диапазоне ионов с поверхностью твердых тел;

2) изучения эффектов, связанных с каналированием ионов в кристаллах;

3) прецизионного измерения потерь энергии при прохождении ионов через материалы различного состава;

4) проведения исследований состава и распределения примесей в объеме твердотельных мишеней методами ионно-индуцированного характеристического рентгеновского излучения и резерфордовского обратного рассеяния (POP) ионов в сочетании с каналированием с использованием как полупроводникового детектора ионов, так и электростатического анализатора энергии ионов;

5) проведения имплантации с использованием ионных пучков с очень малым энергетическим разбросом (менее 0,1%) и достаточно высокой плотностью пучка (до десяти мкА/см^2) при разработке физико-технологических основ модификации свойств твердых тел.

POP - спектрометрия

В качестве примера использования ускорителя как прецизионного источника ускоренных ионов определенной энергии на рисунке 2 приведен энергетический спектр резерфордовского обратного рассеяния протонов с энергией 240 кэВ пленкой золота, измеренный с помощью созданного в нашей лаборатории спектрометра резерфордовского обратного рассеяния, использующего в качестве детектора рассеянных ионов электростатический анализатор энергии [4].

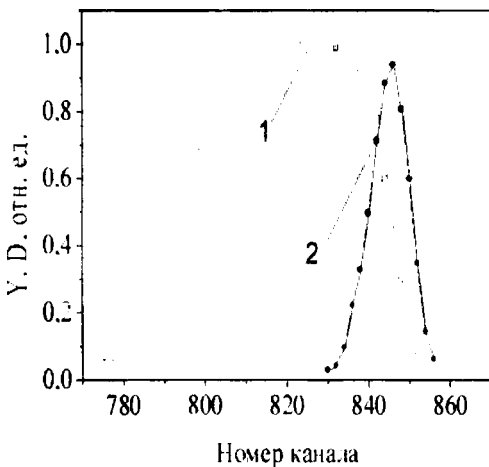


Рис. 2. Энергетический спектр рассеянных на угол 108° протонов с энергией 240 кэВ пленкой Au (1) и производная dN/dE высокоэнергетической границы спектра (2).

Энергетическая ширина канала спектрометра 281 эВ, энергетическое разрешение – 1,3%. Кривая 2 на рис. 2 – производная dN/dE высокоэнергетической границы спектра, который соответствует однократному рассеянию падающих на мишень ионов атомами поверхности и приповерхностного слоя толщиной в несколько десятков А и определяет энергетическое разрешение спектро-

метра. Измеренная ширина высокоэнергетического края спектра для пленки Au равна: $\Delta E_{Au} = 3,1$ кэВ (1,3%), следовательно, немонахроматичность зондирующего пучка, как минимум, на порядок меньше.

Разработка новых технологических процессов

На базе электростатического ускорителя ЭСУ-2 создан имплантационный модуль, позволяющий проводить поисковые работы по разработке новых технологических процессов, основанных на ионной имплантации и входящих составной частью в технологию изготовления изделий микроэлектроники. Модуль состоит из ионопровода с помещенным в него сканирующим устройством, вакуумного затвора и приемной камеры с подогреваемым мишенедержателем, вакуумной системы, источника питания подогревателя, двухканального генератора пилообразного напряжения, регулируемого в пределах (0,2-3) кВ для питания сканирующего устройства.

Использование имплантационного модуля позволило разработать ряд технологических процессов, таких как:

1) создание структур кремний-на-изоляторе методом субстехиометрической полиэнергетической имплантации ионов азота. Имплантацию осуществляют в два этапа.

Первая («горячая») имплантация. С ее помощью получается азотированный скрытый слой. Имплантацию проводят при температуре подложек 400°C при энергии ионов N_2^+ 400, 280, 200 кэВ и дозах $6,5 \times 10^{16}$, $3,3 \times 10^{16}$ и $3,1 \times 10^{16}$ ион/см², соответственно. Концентрация азота в скрытом слое составляет в среднем $11 \div 14\%$.

Вторая («холодная») имплантация. Ее проводят при температуре 25°C для усиления разупорядочения структуры и создания условий для выравнивания профиля распределения азота при отжиге. Энергия ионов – 400 и 200 кэВ, доза – $0,65 \times 10^{16}$ и $0,31 \times 10^{16}$ ион/см², соответственно. После постимплантационного отжига, проводимого в среде осушенного азота при температуре $900 \div 950^\circ\text{C}$ в течение 30 минут для снижения дефектности приповерхностного рабочего слоя, стабилизации скрытого аморфного слоя и выравнивания распределения азота в его пределах на глубине порядка 160 нм находится полностью аморфизованный слой кремния, который и выполняет функцию изолятора между приповерхностным слоем и остальным кристаллом. Применение базовых операций позволило получить лабораторные образцы КНИ-структур со следующими параметрами: удельное сопротивление скрытого слоя $> 10^6$ ом/см; толщина скрытого слоя – около 300 нм; толщина приповерхностного рабочего слоя – около 160 нм.

2) получение захороненных геттерирующих слоев в кремнии при имплантации ионов водорода. Создание водородоиндуцированных дефектных слоев в пластинах кремния проводилось имплантацией ионов H^+ (100-400 кэВ) или H_2^+ (50-400 кэВ) с дозой $2 - 3 \cdot 10^{16}$ см⁻². Для получения геттерирующих слоев применялся последующий

термический отжиг в диапазоне 400-650° С в течение 10-120 минут в среде сухого N₂.

3) создание межприборной вертикальной изоляции в арсениде галлия полиэнергетической имплантацией ионов водорода [5].

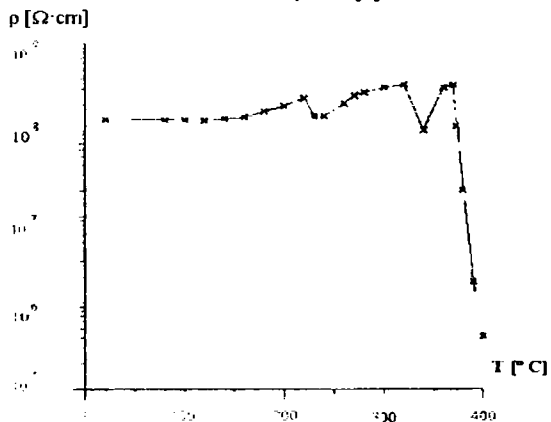


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления облученного эпитаксиального слоя GaAs с начальным сопротивлением 0,55 Ω·см от температуры.

Для получения равномерного по глубине распределения концентрации радиационных дефектов, ответственных за захват свободных носителей тока, использовалась пятиступенчатая имплантация ионов водорода. Верхняя граница энергетического диапазона определяется необходимой глубиной изоляции и при толщине эпитаксиального слоя порядка трех микрон составляет 400 кэВ. Дозы имплантации выбирались из условия создания оптимальной концентрации дефектов (порядка $5 \cdot 10^{19}$ вакансий/см³) вдоль толщины эпитаксиального слоя и варьировались

в пределах от $0,42 \cdot 10^{14}$ до $1,0 \cdot 10^{14}$ см². Не облучаемые части приборов маскировались трехслойным позитивным фоторезистом. Имплантация проводилась при комнатной температуре. Последующий стабилизирующий отжиг проводился при температуре 300° С в течение 30 минут. Полученное сопротивление изоляции составляет около $3 \cdot 10^8$ Ом·см (рис. 3).

Вышеприведенный технологический процесс внедрен в Минском НИИ радиоматериалов при производстве приборов оптоэлектроники на основе арсенида галлия.

Заключение

Проведенная модернизация ускорителя ионов ЭСУ-2 позволила более чем в три раза увеличить ток на мишени в режиме имплантации, повысить стабильность работы всех систем ускорителя, обеспечить безмаслянную откачку объема, что исключительно важно при проведении измерения РОР спектров с использованием ЭСА и высокодозных (10^{17} ион/см² и более) имплантаций.

Список литературы

1. Камышан А.С., Лагутин А.Е. и др. // Взаимод. излучений с твердым телом: Материалы V Международной конференции. - Мн., 2003. с. 357.
2. Лагутин А.Е., Романов В.А. и др. // Вестник БГУ, - 2005. - № 1. - С.60.
3. Камышан А.С., Купчишин А.И., Лагутин А.Е. // Взаимод. излучений с твердым телом: Материалы V Международной конференции. - Мн., 2003. с.359.
4. Камышан А.С., Комаров Ф.Ф. и др. // Вакуумная техника и технология. - 1998. - т. 8. - № 1. - С.7.
5. Komarov F.F., Kamyshan A.S., Mironov A.M., Lagutin A.E., Martynov I.S. // Vacuum. - 2001. - N 63. - P. 577.

RENOVATION OF THE ELECTROSTATIC ION ACCELERATOR ESA-2 FOR SOLID STATE MATERIALS INVESTIGATIONS BY ION BEAM TECHNIQUES

E.B.Boyko, B.F.Grigor'ev, V.V.Danilevich, A.S.Kamyshan, A.E.Lagutin, T.V.Pozdeeva
 Scientific Research Establishment "A.N. Sevchenko Institute for Applied Physics Problems",
 Belarussian State University, Kurchatov st. 7, 220064 Minsk, Belarus
 Tel/fax +375 17 2124833; e-mail: KomarovF@bsu.by

The paper deals with the results on the renovation of the electrostatic ion accelerator ESA-2, being used for research in the field of ion-solid interaction physics, both fundamental and applied. Usage of electrostatic accelerators both in quality an implanter, and as a source of ions for conducting of investigations of solid-state materials by non-destructive control methods, such as, for example, the Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) is discussed.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МОДУЛЯЦИИ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ В УСЛОВИЯХ ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ

Р.А.Власов, Д.А.Хомченко

Институт физики им. Б.И.Степанова НАН Беларуси, 220072, Минск, Беларусь,
пр. Ф.Скорины 68; e-mail: lvp@dragon.bas-net.by

В рамках плосковолнового приближения рассмотрено нелинейное полное внутреннее отражение (НлПВО) лазерного импульса от поглощающей среды в присутствии глухого зеркала. Изучена динамика процесса отражения импульса нелинейной средой на основе решения уравнений Максвелла для преломленной волны и материальных уравнений для среды с тепловой нелинейностью. Термооптический эффект учтен путем решения нестационарного уравнения теплопроводности с источником. На основе численного решения граничной задачи изучена временная эволюция энергетических параметров и формы отраженного импульса. В приближении неинтерферирующих импульсов показана возможность управления формой и компрессией импульса в наносекундном диапазоне длительностей. Показано, что при соответствующем выборе энергетических параметров импульса и оптических характеристик отражающей среды, возможно управление временной формой как переднего, так и заднего фронтов лазерного импульса. Численные расчеты показывают, что при отражении от оптически более плотной нелинейной среды ($n_0 < n_1$, где n_0 – показатель преломления прозрачной среды и n_1 – поглощающей соответственно), возможна сто процентная глубина модуляции лазерного импульса. Выбор соответствующей начальной энергии лазерного импульса и угла падения позволяет наблюдать дробление отраженного импульса на два с меньшей длительностью. Проведено сравнение с известными экспериментальными данными.

Введение

Эффект НлПВО был впервые продемонстрирован в [1], природа которого обусловлена изменением показателя преломления среды вследствие ее нагрева при поглощении лазерного излучения. Взаимодействие лазерного излучения со средой, обладающей тепловой нелинейностью, при углах близких к предельному углу полного внутреннего отражения представляет особый интерес в связи возможностью широкого использования данного эффекта для управления параметрами генерации лазеров [2]. В частности, в [3] получена сто процентная глубина амплитудной модуляции лазерного импульса при $n_0 < n_1$. В [4] нами предложено теоретическое описание процесса НлПВО и формирования импульсов, основанное на решении самосогласованной граничной задачи отражения импульсного излучения от среды с тепловой нелинейностью в оптической схеме с глухим зеркалом [2].

В данном сообщении приводятся результаты численного моделирования процесса отражения лазерного импульса от границы раздела прозрачной и поглощающей сред с близкими показателями преломления n_0, n_1 .

Теоретическая модель и результаты численного эксперимента

Рассмотрим процесс отражения импульса от границы раздела двух сред. Предположим, что прозрачная линейная среда характеризуется диэлектрической проницаемостью $\epsilon_0 = n_0^2$, а поглощающая среда с тепловой нелинейностью – проницаемостью $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$, где $\epsilon' = n_1^2$, ϵ'' – действительная и мнимая части линейной диэлектрической проницаемости поглощающей среды, причем $\epsilon' \gg \epsilon''$. Пусть начальный импульс $E_{+0}(t)$ падает на границу раздела со стороны прозрачной среды. Отражен-

ный от границы раздела, импульс $E_+(t)$ испытывает последующее отражение от возвращающегося зеркала с коэффициентом отражения R , и на границу раздела приходит импульс $E_-(t)$ (рис.1). После повторного отражения от границы раздела временная форма импульса $E_-(t)$ существенно изменяется по сравнению с началь-

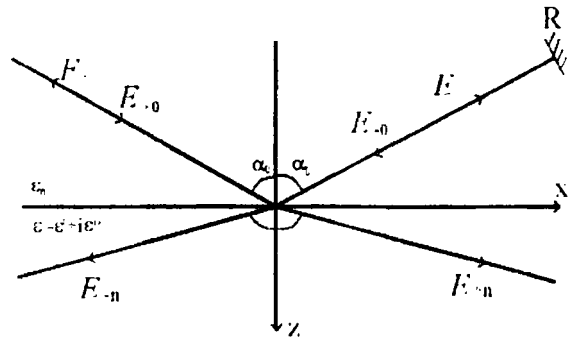


Рис.1 Схема отражения встречных импульсов от границы раздела двух сред: E_{+0}, E_{-0} – амплитуды преломленных волн с положительной и отрицательной проекцией волнового вектора на ось x

ным импульсом вследствие теплового механизма изменения коэффициента отражения в процессе взаимодействия электромагнитного излучения с нелинейной средой. При этом полагаем, что при взаимодействии с границей раздела прозрачной и нелинейной сред не происходит изменения спектрального состава излучения (изменяется лишь амплитуда импульса). Его длительность такова, что после отражения от зеркала R (рис.1) передний фронт импульса возвращается в среду, когда его задний фронт ее еще не покинул. Это справедливо при длительности импульса t_0 , удовлетворяющей условию $t_0 \gg 2L/c$, где L –

расстояние от зеркала R до точки падения, c - скорость света. Так как исследуемый эффект обусловлен тепловой нелинейностью, являющейся медленным процессом, то в работе рассматриваются гауссовы импульсы, интенсивность которых описывается выражением

$$I(t) = I_0 \exp[-(t-3t_0)^2/t_0] \text{ с длительностью}$$

порядка $t_0 > 10$ нс. В таком случае расстояние от возвращающего зеркала R до точки падения не должно превышать 1 м, что всегда выполнимо в эксперименте [2].

При описании процесса НЛПВО воспользуемся приближением плоских волн:

$E_0 = E_{+0}(t) \exp[-i(\omega t - \mathbf{k}_0 \mathbf{r})]$, где ω , \mathbf{k}_0 - частота и волновой вектор начального импульса. Поскольку мы пренебрегаем временем запаздывания (при $t_0 \gg 2L/c$ $E_{+0}(t)$ и $E_{-0}(t)$ отражаются практически одновременно), то можно положить равными коэффициенты отражения от границы раздела сред $r_+ = r_- = r(t)$, для амплитуды начального импульса $E_{+0}(t)$, падающего на среду, и импульса $E_{-0}(t)$, падающего на

среду после отражения от зеркала R . Тогда, как следует из рис.1, амплитуды отраженных волн можно выразить очевидным образом:

$E_+(t) = E_{+0}(t)r(t)$ - для импульса после первого отражения от границы раздела и $E_{-0}(t) = E_+(t)R$ - после отражения от зеркала R , и $E_-(t) = E_{-0}(t)r(t)$ - после повторного отражения от границы раздела двух сред.

Согласно [4], амплитуды преломленных волн в нелинейной среде описываются уравнениями:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial z^2} + \left[\frac{\omega^2}{c^2} (\epsilon + 4\pi\chi_1) - k_0^2 \sin^2 \alpha_0 \right] F + + i2 \frac{\omega}{c} \epsilon' \frac{\partial F}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

где k_0 - волновое число, F_{\pm} - амплитуды преломленных волн с положительной и отрицательной проекцией волнового вектора на ось x , $\chi_1 = \sqrt{\epsilon'} / (2\pi) (dn/dT)_p T(z,t)$ - диэлектрическая восприимчивость среды, обусловленная тепловой нелинейностью [4].

В качестве материального уравнения выступает тепловое уравнение с источником:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{C\rho} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\omega \epsilon''}{8\pi C\rho} \left\{ |F_+|^2 + |F_-|^2 \right\}. \quad (2)$$

где κ , C , ρ - теплопроводность, теплоемкость и плотность поглощающей среды, соответственно.

Решение уравнений (1,2) получено при начальном значении относительного показателя

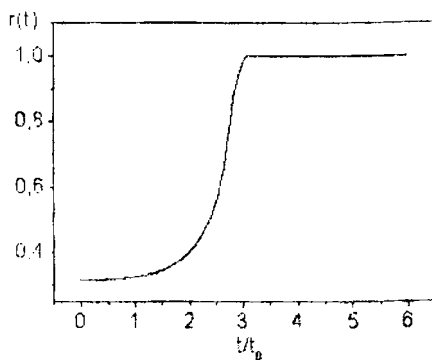


Рис.2 динамика коэффициента отражения для случая $n_0 > n_1$, $\alpha_0 = 81^\circ$.

преломления $\sqrt{\epsilon'/\epsilon_0} = 0.991$, что соответствует предельному углу падения $\alpha_{lim} = 82.37^\circ$ ($n_0 < n_1$). Начальный угол падения меньше предельного, т. е. НЛПВО наступает в процессе отражения импульса от границы раздела. В отраженных импульсах $E_+(t)$ и $E_-(t)$, полученных с использованием коэффициентов отражения $r_+(t)$ (рис. 2), "срезается" передний фронт [2].

Как видно из рис.2, глубина модуляции мень-

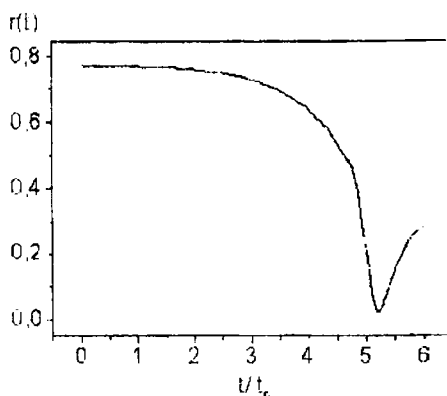


Рис.3 динамика коэффициента отражения для случая $n_0 < n_1$, $\alpha_0 = 89^\circ$.

ше единицы. В случае, когда $n_0 > n_1$, невозможно достичь 100% глубины модуляции, т.к. при тепловой нелинейности происходит уменьшение показателя преломления среды. Следовательно, разность n_0 и n_1 увеличивается, что приводит к увеличению коэффициента отражения. В случае когда $n_0 < n_1$, уменьшение n_1 приводит к уменьшению коэффициента отражения (см. рис.3) до нуля, когда показатели преломления двух сред сравниваются. Это приводит к изменению уже заднего фронта отраженного импульса. Изменяя начальную энергию импульса и угол падения можно достичь 100% глубины модуляции (рис.4), что было продемонстрировано на эксперименте [3]. Варьируя угол падения, можно добиться дробления отраженного импульса (рис.5).

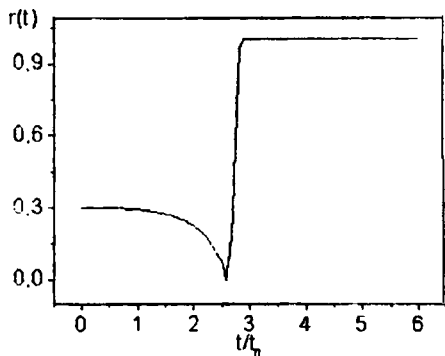


Рис.4 динамика коэффициента отражения для случая $n_0 < n_1$, $\alpha_0 = 85^\circ$.

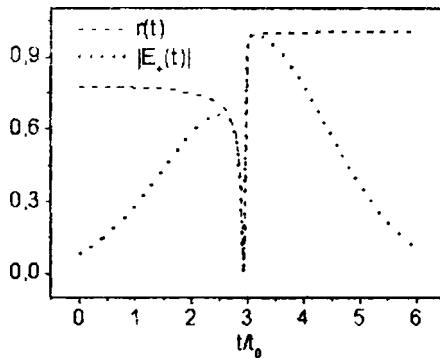


Рис.5 изменение формы гауссова импульса при отражении, $n_0 < n_1$, $\alpha_0 = 89^\circ$

Заключение

Показано, что при определенном выборе энергетических параметров импульса и оптических характеристик отражающей среды, возможно управление его временной формой. Численные расчеты показывают, что при отражении от оптически более плотной нелинейной среды ($n_0 < n_1$, где n_0 – показатель преломления прозрачной среды и n_1 – поглощающей соответственно), возможна 100% глубина модуляции лазерного импульса. Выбор соответствующей начальной энергии лазерного импульса и угла падения позволяет наблюдать дробление отраженного импульса на два с меньшей длительностью.

Результаты численных расчетов удовлетворительно согласуются с известными экспериментальными данными [2,3].

Список литературы

1. Рубинов А.Н., Корда И.М. // Квант. электрон., 16 – 1973. - С.96.
2. Рубинов А.Н., Корда И.М., Зинкевич Э.А. // Квант. электрон., 32 – 2002. - с.319.
3. Рубинов А.Н., Корда И.М., Бибик А.И. // Журн. прикл. спектр., 64 – 1997. – с.325.
4. Афанасьев А.А., Власов Р.А., Хомченко Д.А. // Журн. прикл. спектр., 71 – 2004. - С.483.

NUMERICAL SIMULATION OF THE LASER PULSE MODULATION SUBJECT TO PHOTO INDUCED TOTAL INTERNAL REFLECTION

R.A.Viasov, D.A.Khomchenko

Stepanov Institute of Physics of National Academy of Science of Belarus 68, F.Scorina Ave., 220072, Minsk, Belarus, E-mail: lvp@dragon.bas-net.by

In the framework of plane-wave approximation the total internal reflection of a nanosecond laser pulse from a semiinfinite absorbing medium has been considered in the presence of a returning mirror. The dynamics of pulse reflection from the nonlinear medium is studied on the base of the solution of Maxwell equation for the refracted wave and constitutive equations for the medium with the thermal nonlinearity. Thermo-optical effect is accounted by solving the nonstationary heat equation with a source. The numerical solution of the nonstationary equations permits the evolution of the reflectance to be determined. The temporal behavior of energy parameters and shape of reflected pulse is numerically simulated. Using the approximation of non-interfering pulses the possibility to control the pulse shape in the nanosecond range of pulse duration has been demonstrated. It was shown that the appropriate choice of pulse and reflecting medium parameters permits to control the temporal shape of leading edge and trailing edge of the laser pulse. The simulations show, that at the reflection from the more optically dense medium ($n_0 < n_1$, where n_0 – the refractive index of transparent medium and n_1 – of absorbing respectively), it is possible to obtain modulation depth of the laser pulse. The comparison of the obtained results with known experimental data has been performed.

КОМПЕНСАЦИЯ ИОННОГО ПУЧКА ТОРЦЕВОГО ХОЛЛОВСКОГО УСКОРИТЕЛЯ НЕЙТРАЛИЗАТОРОМ НА ОСНОВЕ РАЗРЯДА В СКРЕЩЕННЫХ $E \times H$ ПОЛЯХ

Д.А.Голосов, И.В.Свадковский, С.М.Завадский

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220013, Беларусь, г. Минск, ул. Бровки, 6, тел: +375-017- 2-39-84-14, e-mail: dmgolosov@mail.ru

Разработан и исследован безнакальный источник электронов на основе разряда в скрещенных $E \times H$ полях. Рабочий газ Ag подается в квазизамкнутую разрядную камеру нейтрализатора, в которой реализованы условия для эффективной ионизации рабочего газа в осевом магнитном поле. Установлено, что разряд нейтрализатора устойчиво существует в области расходов газа 2 – 15 мл/мин. Установлено, что при различных давлениях и режимах ионного источника и нейтрализатора сумма тока разряда ионного источника и тока на анод нейтрализатора соответствовала (в пределах 25 %) разрядному току нейтрализатора. Максимальный ток разряда ионного источника, при котором соблюдалось условие скомпенсированности разряда, зависит от площади сечения выходного отверстия нейтрализатора и достигает 2.7 А. Разработанный нейтрализатор на основе разряда в скрещенных $E \times H$ полях продемонстрировал высокую эффективность в процессах ионно-ассистирования с использованием реактивных газов (O_2 , N_2). Ресурс работы нейтрализатора составил не менее 100 часов.

Введение

Нейтрализация объемного заряда и компенсация ионного пучка является одной из основных проблем технологии ионно-ассистированного нанесения тонкопленочных слоев. В настоящее время для нейтрализации ионного пучка низкоэнергетичных ионных источников применяют различные типы нейтрализаторов. Наиболее простым и распространенным способом является использование накальных катодов-компенсаторов. Ресурс накальных катодов составляет десятки часов, но резко сокращается при использовании химически активных газов [1]. Другим путем решения проблемы является использование нейтрализаторов на основе разряда с полым катодом [2]. Полые катоды-нейтрализаторы с эмиттером из LaB_6 представляют собой эффективные источники электронов. Компенсаторы этого типа обеспечивают электронный ток до 10.0 А и могут использоваться в качестве отдельных устройств для генерации электронных потоков. К недостаткам полых катодов можно отнести сравнительно высокие рабочие давления (более 1 Па), большие расходы газа и трудности при поджиге разряда [3]. Существуют также нейтрализаторы типа плазменный мост, в которых плазма генерируется в разрядной камере в пространстве анод - накальный катод. Время жизни нейтрализаторов типа плазменный мост не на много превышает время жизни накальных компенсаторов из-за наличия накального элемента, но они практически не загрязняют ионный пучок, одновременно обеспечивая хорошую его нейтрализацию.

Представляется наиболее перспективным использование для компенсации пространственного заряда и нейтрализации ионного пучка нейтрализаторов на основе разряда с холодным катодом, где используется холловский ток электронов в скрещенных $E \times H$ полях. На основе предыдущих исследований [4] было установлено, что разряд в скрещенных $E \times H$ полях, используемый в магнетронных распылительных системах, является эффективным источником электронов, которые могут быть применены для компенсации пространственного заряда ионного источника. Отсут-

ствие накальных элементов позволяет предположить, что ресурс работы данного типа нейтрализаторов при использовании как инертных, так и активных газов значительно превысит время жизни других типов нейтрализаторов.

Таким образом, целью работы являлось разработка и исследование особенностей функционирования нейтрализатора на основе разряда в скрещенных $E \times H$ полях и возможности использования данного типа устройств для компенсации ионного пучка ионного источника на основе торцевого холловского ускорителя.

Конструкция нейтрализатора и экспериментальная установка

Схема нейтрализатора ионного пучка на основе разряда в скрещенных $E \times H$ полях приведена на рис. 1. Разрядная камера нейтрализатора представляет собой водоохлаждаемый трубчатый Cu катод с внутренним \varnothing 26 мм. Одна из боковых стенок камеры является анодом. Анод нейтрализатора изолирован от катода и находится под нулевым потенциалом. Диаметр выходного отверстия в аноде составлял 1.6 мм. Магнитная система на постоянных магнитах формирует внутри разрядной камеры нейтрализатора магнитное поле, силовые линии которого направлены параллельно поверхности катода ($B=0.06$ Тл). На катод нейтрализатора подается отрицательное напряжение от источника питания постоянного тока (700 В, 4.0 А). В некоторых экспериментах на анод нейтрализатора подавался положительный потенциал от источника питания (0 – 100 В).

Работа нейтрализатора основана на ионизации атомов в разряде с холловским током в скрещенных $E \times H$ полях. Рабочий газ Ag подается в квазизамкнутый объем разрядной камеры нейтрализатора ионного пучка. При этом возникает существенный градиент давления между разрядной камерой и вакуумным объемом. Подобная компоновка минимизирует влияние внешних факторов на генерацию заряженных частиц. Электроны, эмитируемые из катода под действием ионной бомбардировки и возникающие в результате ионизации атомов рабочего газа, захватываются магнитным полем и совершают движение

по замкнутым циклоидальным траекториям. В результате замагничивания электронов резко увеличивается интенсивность электрон-атомного взаимодействия, и как следствие, возрастает степень ионизации плазмы [5].

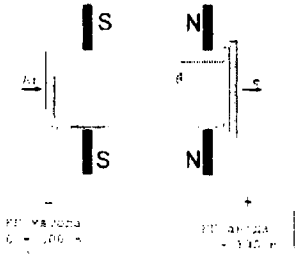


Рис. 1. Схема нейтрализатора ионного пучка на основе разряда в скрещенных ЕхН полях

Образующиеся в результате электронно-ионной ионизации ионы ускоряются и бомбардируют поверхность катода. При этом происходит распыление материала катода и ионно-электронная эмиссия. Распыленный поток пересаживается на стенки катода. Небольшая апертура выходного отверстия на аноде практически исключает загрязнение растущей пленки.

Схема экспериментальной установки для исследования разрядных характеристик нейтрализатора ионного пучка на основе разряда в скрещенных ЕхН полях и условий компенсации ионного пучка торцевого холловского ускорителя (End-hall ion source (EHIS)) приведена на рис. 2. Камера вакуумной установки была оборудована EHIS $\varnothing 12$ см. Нейтрализатор располагался в непосредственной близости от области генерации и ускорения ионов ионного источника под углом 90° к оси источника. Камера вакуумной установки откачивалась до остаточного давления 10^{-3} Па. В зависимости от условий эксперимента использовались различные схемы подачи рабочих газов (Ar , N_2 , O_2): а – задувка Ar в нейтрализатор; б – подача Ar как в нейтрализатор, так и ионный источник; в – подача Ar в нейтрализатор, а активных газов (N_2 , O_2) в ионный источник. Расход рабочих газов контролировался с помощью автоматических регуляторов расхода газа РРГ-1.

Результаты и обсуждение

Проведены исследования разрядных характеристик нейтрализатора ионного пучка на основе разряда в скрещенных ЕхН полях при различном расходе рабочего газа (Ar). Установлено, что разряд нейтрализатора при диаметре выходного отверстия 1.6 мм устойчиво существует в области расходов газа 2.5 - 15 мл/мин. Ток разряда нейтрализатора варьировался от 0 до 4.5 А. При этом, напряжение разряда нейтрализатора изменялся от 300 до 600 В. При уменьшении выходного отверстия до 1.0 мм минимальный поток рабочего газа в разрядную камеру нейтрализатора, необходимый для поддержания разряда, уменьшался до 2.0 мл/мин. Причем в случае использования медного катода, при прекращении подачи

рабочего газа после возникновения разряда, наблюдался эффект самораспыления (поддержания разряда за счет ионизации распыленных атомов катода).

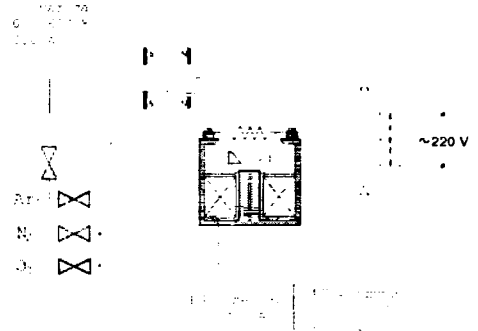


Рис.2. Схема экспериментальной установки для исследования компенсации ионного пучка EHIS нейтрализатором на основе разряда в скрещенных ЕхН полях

Вольт-амперные характеристики разряда нейтрализатора ионного пучка при диаметре выходного отверстия 1.6 мм представлены на рис. 3. Зажигание разряда обеспечивалось при расходе газа q более 3.0 мл/мин. Горение разряда сохранялось при уменьшении расхода до 2.5 мл/мин, что соответствовало давлению в рабочей камере вакуумной установки 4.2×10^{-3} Па.

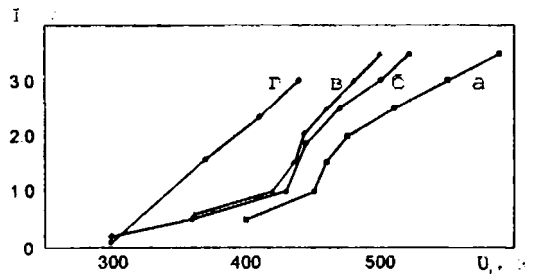


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики нейтрализатора ионного пучка на основе разряда в скрещенных ЕхН полях при различном расходе рабочего газа: (а) $q = 4.5$ мл/мин; (б) $q = 7.0$ мл/мин; (в) $q = 10$ мл/мин; (г) $q = 12$ мл/мин

Испытания нейтрализатора показали, что при работе без ионного источника все образующиеся в разрядной камере электроны попадают на анод нейтрализатора, поскольку ток анода был равен току разряда нейтрализатора. При больших напряжениях разряда нейтрализатора и нулевом потенциале анода ток разряда входил в насыщение, что вероятно, вызвано затруднением уходом электронов из разряда.

Электронный поток вытягивался из нейтрализатора при подаче на анод нейтрализатора или на анод EHIS положительного потенциала. При включении ионного источника положительный объемный заряд ионного пучка вытягивал электроны из области разряда нейтрализатора. При этом наблюдалось увеличение тока нейтрализатора при практически постоянном напряжении разряда.

При работающем EHIS и увеличении разрядного напряжения нейтрализатора насыщение ВАХ нейтрализатора не наблюдалось. При различных давлениях и режимах EHIS и нейтрализатора сумма тока разряда ионного источника и тока на анод нейтрализатора соответствовала (в пределах 25 %) разрядному току нейтрализатора. На некоторых режимах ток анода нейтрализатора практически был равен нулю. Установлено, что максимальный ток разряда ионного источника, при котором соблюдалось условие скомпенсированности разряда EHIS, зависит от площади сечения выходного отверстия нейтрализатора. Так при диаметре выходного отверстия 1.0 мм максимальный ток разряда ионного источника, при котором соблюдалось условие скомпенсированности разряда EHIS, не превышал 1.0 А, а при \varnothing 1.6 мм – 2.7 А. Зависимость максимального тока разряда ионного источника, при котором соблюдается условие скомпенсированности разряда EHIS, от потока рабочего газа (Ar) в ионный источник при токе разряда нейтрализатора 3.2 А представлена на рис. 4.

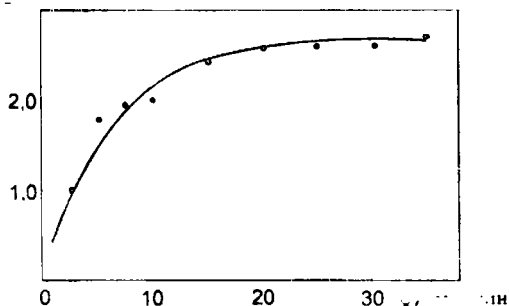


Рис. 4. Зависимость максимального тока разряда ионного источника, при котором соблюдается условие скомпенсированности разряда EHIS, от потока рабочего газа (Ar) в ионный источник при токе разряда нейтрализатора 3.2 А

Зависимость отношения максимального тока разряда EHIS, при котором соблюдается условие скомпенсированности разряда, к току разряда нейтрализатора от потока рабочего газа в ионный источник представлена на рис. 5. Как видно эф-

фективная нейтрализация ионного пучка EHIS достигается при потоке рабочего газа в EHIS более 8.0 мл/мин, что соответствует давлению в камере порядка 0.02 Па. На данных режимах ток разряда ионного источника достигает 0.8 от тока разряда нейтрализатора.

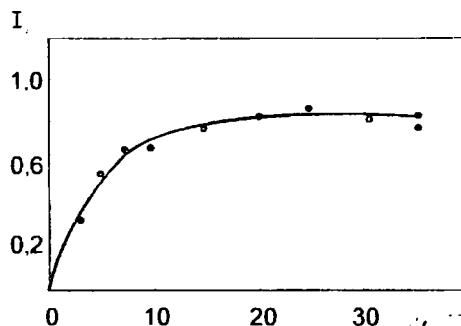


Рис. 5. Зависимость отношения максимального тока разряда EHIS, при котором соблюдается условие скомпенсированности разряда, к току разряда нейтрализатора от потока рабочего газа в ионный источник

Заключение

Разработанный нейтрализатор на основе разряда в скрещенных $E \times H$ полях продемонстрировал высокую эффективность в процессах ионно-ассистирования с использованием реактивных газов (O_2 , N_2). Ресурс работы нейтрализатора составил не менее 100 часов.

Список литературы

1. Maishev Y.P. // Microelectronic.- 1977.- № 3.- С. 31.
2. Kaufman H.R. // Advances in Electronics and Electron Physics.- 1974.- Vol. 36, P.265.
3. Rehn L.R. // NASA Report, CR 135102.- 1976.
4. Голосов Д.А., Сवादковский И.В., Завадский С.М. // Электронная обработка материалов.- 2002.- №6.- С. 66.
5. Достанко А.П., Бордусов С.В., Сवादковский И.В. и др. // Плазменные процессы в производстве изделий электронной техники. В 3-х т. Т. 2.- Мн.: ФУАинформ, 2001.- 244 с.

COMPENSATION OF ION BEAM OF END-HALL ION SOURCE BY NEUTRALIZER ON BASE OF DISCHARGE IN CROSSED $E \times H$ FIELDS

Dmitriy Golosov, Igor Svadkovski, Sergey Zavadski

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6, P. Brovka, Minsk, 220013, Belarus,
phone: +375-017-2-39-80-79, e-mail: dmgoosov@mail.ru

Filament-free electron source based on discharge in crossed $E \times H$ fields was developed and investigated. Working gas Ar was passed into a quasi-closed discharge chamber of a neutralizer, in which conditions for efficient ionization of working gas in axis magnetic field was realized. It was determined that the neutralizer discharge stably exists in the flow rates range 2 - 15 sccm. At a different working pressure and conditions of ion source and neutralizer the sum of ion source discharge current and anode current of neutralizer was corresponded to (within 25 %) neutralizer discharge current. Maximal discharge current of ion source, at which to keep condition of discharge compensation, was depended on area of neutralizer anode aperture and reach up to 2.7 A. The developed neutralizer based on a discharge in crossed $E \times H$ fields demonstrated high efficiency in ion-assisting processes using reactive gases (O_2 , N_2). Lifetime of the neutralizer is no less than 100 h.

РЕНТГЕНОВСКИЙ ПРОЕКЦИОННЫЙ МИКРОСКОП НА ОСНОВЕ МИКРОКАПИЛЛЯРНОЙ ПРЕЛОМЛЯЮЩЕЙ ЛИНЗЫ

Ю.И.Дудчик

Научно-исследовательское учреждение "Институт прикладных физических проблем им. А.Н.Севченко" Белгосуниверситета, ул. Курчатова 7, 220064 Минск, Беларусь
Тел: +375 17.2785116; e-mail: dudchik@bsu.by

Показано, что микрокапиллярная преломляющая рентгеновская линза может быть использована в качестве оптического элемента микроскопа для получения изображения объектов в рентгеновских лучах с энергией фотонов 8 кэВ. Достигнутое пространственное разрешение системы не хуже, чем 5 мкм. Поле зрения микроскопа составляет около 1 мм и зависит от размера фокусного пятна рентгеновской трубки, используемой в качестве "подсветки" объекта.

Введение

Рентгеновские лучи с энергией фотонов 5-10 кэВ в силу их относительно большой проникающей способности могут быть использованы для определения внутренней структуры изделий микроэлектроники и биологических объектов. Однако такое применение вплоть до последнего времени сдерживалось по следующим причинам. Для того чтобы визуализировать внутренние неоднородности объекта с разрешением на уровне одного микрометра, необходимо либо применять источники рентгеновского излучения (рентгеновские трубки) с микронным или субмикронным размером фокусного пятна, либо использовать элементы рентгеновской оптики. Рентгеновские трубки с наноразмерным фокусным пятном появились относительно недавно и пока недоступны для широкого круга пользователей. Что касается элементов рентгеновской оптики, то здесь с успехом могут быть использованы преломляющие рентгеновские линзы. Рентгеновская преломляющая линза - это совершенно новый и уникальный прибор, который представляет собой набор большого количества (100 и более) двояковогнутых микролинз, выполненных из материала с небольшим порядковым номером и расположенных соосно.

В НИИ прикладных физических проблем им. А.Н.Севченко разработана преломляющая рентгеновская линза с фокусным расстоянием 5-10 см для фотонов с энергией 8 кэВ. Линза представляет собой стеклянный капилляр диаметром 100-200 микрон, заполненный большими числом двояковогнутых сферических микролинз из эпоксидной смолы. Линза прошла успешные испытания в Стенфордской лаборатории синхротронного излучения (США) [1], где было показано, что она пригодна для фокусировки излучения в пятно микронных размеров. Указанная линза может быть использована как объектив компактного рентгеновского микроскопа с рентгеновской трубкой в качестве источника излучения.

Принцип действия микроскопа

Известно, что показатель преломления вещества в рентгеновском диапазоне спектра ненамного отличается от единицы, поэтому достаточно долго преломляющая оптика для рентгеновских лучей считалась неэффективной. Однако в [2] было показано, что преломляющие свойства оптической системы можно усилить путем использования большого количества линз (50 и более) расположенных соосно. Нами было предло-

жено реализовать указанную сложную оптическую систему в виде стеклянного капилляра, заполненного эпоксидным клеем, в котором сформированы пузырьки воздуха с радиусом сферы, равной радиусу капилляра [3]. Жидкость (клей) заключенная между пузырьками воздуха имеет форму двояковогнутой линзы, которая является собирающей для рентгеновских лучей.

Преломляющая рентгеновская линза характеризуется фокусным расстоянием, пропусканием и апертурой. Для экспериментов нами была использована линза, выполненная в виде стеклянного капилляра с диаметром канала 200 мкм и заполненного 137 микролинзами из эпоксидного клея. Фокусное расстояние линзы составляет 9.6 см для фотонов с энергией 8 кэВ, пропускание - 0.2, апертура - около 100 мкм. Преломляющая рентгеновская линза, как и линза оптического диапазона длин волн, является изображающим прибором. Это означает, что она фокусирует рентгеновские лучи не только от источника, расположенного на главной оптической оси линзы, но и от источника смещенного от этой оси, т.е. расположенного на побочной оптической оси. Изображение такого точечного источника будет найдено на побочной оси линзы на расстоянии, удовлетворяющем формуле линзы:

$$1/a + 1/b = 1/f, \quad (1)$$

где a - расстояние от источника излучения до линзы, b - расстояние от линзы до изображения, f - фокусное расстояние.

Указанные оптические свойства рентгеновской линзы были положены в основу конструкции проекционного рентгеновского микроскопа, схема которого показана на рис.1.

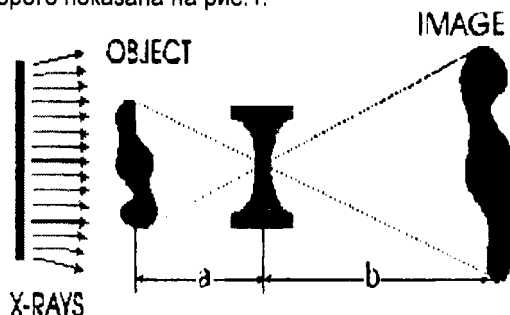


Рис. 1. Схема проекционного рентгеновского микроскопа, содержащего рентгеновскую трубку и преломляющую линзу.

Микроскоп состоит из рентгеновской трубки, преломляющей линзы и позиционно-чувствительного приемника для регистрации пространственного распределения рентгеновских фотонов.

В качестве позиционно-чувствительного приемника рентгеновского излучения для регистрации изображения объекта была использована черно-белая CMOS-камера фирмы Marshal (модель V-XA076 B/W) для видимого излучения с числом пикселей 510 X 492. Размер рабочей области камеры по диагонали составлял 0.84 см. Чтобы увеличить чувствительность камеры к рентгеновскому излучению, с ее окна было удалено защитное стеклянное покрытие. Согласно рекламным источникам, чувствительность CMOS-камер к рентгеновскому излучению максимальна в диапазоне энергий фотонов от 1 кэВ до 8 кэВ.

Для проверки чувствительности камеры Marshal V-XA076 B/W к рентгеновскому излучению было получено изображение медной сетки в рентгеновских лучах. Толщина проволоки, составляющей сетку, как и расстояние между ними, равнялась 50 микрон. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась микрофокусная рентгеновская трубка с медным анодом, входящая в состав рентгеновского аппарата РЕ-ИС-25. Источник рентгеновского излучения располагался на расстоянии 40 см от рентгеновской камеры. Металлическая сетка располагалась вплотную к входному окну камеры, закрытому непрозрачным для видимого излучения экраном из бумаги, хорошо пропускающим рентгеновские лучи с энергией фотонов больше, чем 3 кэВ.

На рис.2 приведено изображение металлической сетки в рентгеновских лучах, полученное описанным выше способом. Для получения изображения в цифровой форме было использовано программное обеспечение, позволяющее суммировать видеосигнал от камеры.

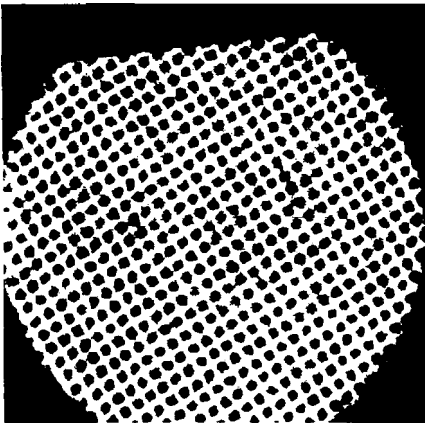


Рис. 2. Изображение медной сетки в рентгеновских лучах, полученное с помощью CMOS-камеры Marshal V-XA076 B/W.

Пространственное разрешение метода визуализации объектов с использованием микрофокусного источника излучения по порядку величины совпадает с размером фокусного пятна рентгеновской трубки и в данном случае составляет величину около 50 мкм.

Увеличить разрешающую способность метода можно путем использования изображающего оптического элемента, как показано на рис.1. В этом случае пространственное разрешение в идеальном случае совпадает с дифракционным пределом, который для рассматриваемой линзы равен 0.4 мкм. На рис. 3 показано изображение медной сетки № 400 (400 ячеек на дюйм) с размером ячейки 63.5 мкм в рентгеновских лучах, полученной с помощью рентгеновского микроскопа, схема которого приведена на рис. 1. Оптические элементы микроскопа были расположены на расстояниях, удовлетворяющих формуле линзы (1) так, что полученное увеличение равнялось 4.

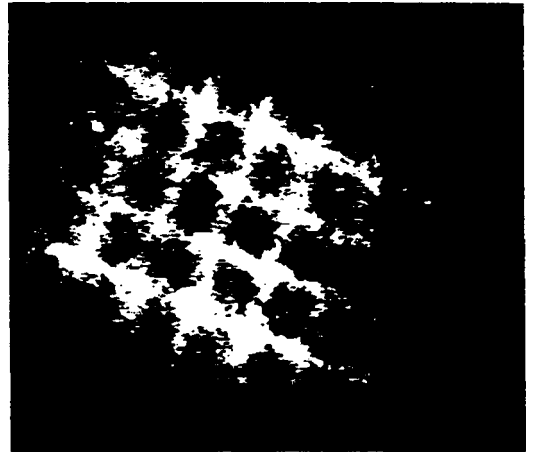


Рис. 3. Увеличенное в 4 раза изображение сетки №400 в рентгеновских лучах, полученное с помощью микроскопа.

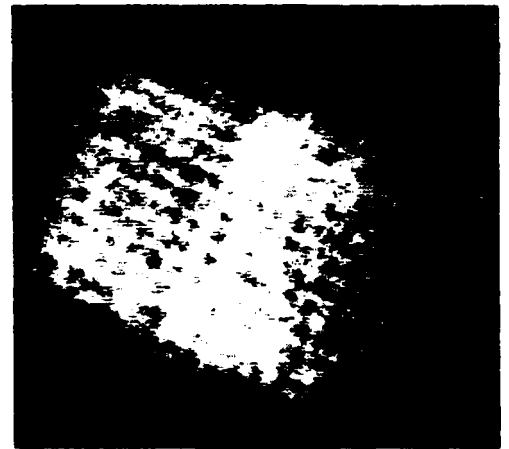


Рис. 4. Увеличенное в 4 раза изображение сетки №1000 в рентгеновских лучах, полученное с помощью микроскопа.

На рис.4 приведено изображение золотой сетки №1000 в рентгеновских лучах. Видно, что на рисунке просматриваются проволоки, составляющие сетку, и имеющие диаметр 5 мкм. Это изображение является увеличенным, потому что объект и рентгеновская камера располагались по отношению к линзе на расстояниях, удовлетворяющих формуле линзы.

Заключение

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что разработанная рентгенооптическая система может быть использована для получения изображения объектов с разрешением на уровне 5 микрон, которое наблюдалось для случая сетки №1000. При этом в качестве источника излучения, обеспечивающего "подсветку" объекта используется серийная рентгеновская трубка.

Однако полученные результаты не дают ответ на вопрос о возможности достижения субмикронного пространственного разрешения при съемке объектов в рентгеновских лучах с использованием микрокапиллярной линзы. Как отмечалось выше, теоретическое пространственное разрешение использованной линзы составляет около 0.4 мкм для фотонов с энергией 8 кэВ, а кроме того ранее было экспериментально достигнуто разрешение 0.4 мкм при съемке объекта в рент-

геновских лучах от синхротронного источника. Основным источником погрешностей при проведение описанных выше исследований явились шумы рентгеновской камеры, которые были связаны с тем, что в использованной камере отсутствовала система охлаждения. Охлаждение рабочей матрицы камеры до температуры -20°C позволяет значительно уменьшить паразитные шумы камеры и таким образом повысить разрешающую способность системы.

Список литературы

1. Dudchik Yu.I., Kolchevsky N.N., Komarov F.F., Piestrup M.A., Cremer J.T., Gary C.K., Pantell R.H. // *Rev.Sci.Instr.*-2004.-№75.-С.4651.
2. Snigirev A., Kohn V., Snigireva I. and Lengeler B. // *Nature (London)*.- 1996.- №384.-С.49.
3. Dudchik Yu.I., Kolchevsky N.N. // *Nucl.Instr.Meth.*-1999.-№ A 421.-С.361.

X-RAY PROJECTION MICROSCOPE ON THE BASIS OF MICROCAPILLARY REFRACTIVE LENS

Yury Dudchik

*Scientific Research Establishment "A.N. Sevchenko Institute for Applied Physics Problems",
Belarussian State University, Kurchatov st.7, 220064 Minsk, Belarus
Tel +375 17 2785116; e-mail: dudchik@bsu.by*

It is shown that microcapillary refractive X-ray lens is suitable for imaging applications, and a simple X-ray microscope is proposed. The microscope consists of copper anode X-ray tube, X-ray lens and CCD-camera. The object, lens and CCD-camera were placed in-line at distances to satisfy the lens formula. It is shown that the field of view of the microscope is about 1 mm and resolution is equal to 5 microns.

РАСЧЕТ ТЕПЛООБМЕНА В КАНАЛЕ ПЛАЗМОТРОНА ПРИ ЛАМИНАРНОМ ТЕЧЕНИИ ГАЗОВ С ПЕРЕМЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ

А.М.Жарнов, П.Э.Домбровский

УО ГрГУ им. Янки Купалы, г. Гродно, ул. Ожешко, 22, кафедра теор. физики, 230023, Республика Беларусь, тел.: 77-10-92, e-mail: Dombrowski@inbox.ru

Исследуется модель плазмы, осуществляемой в безэлектродном ламинарном молекулярном газовом потоке с тангенциальным вводом. Распределение энергии в зоне разряда задано в виде функции источника, с учетом нелинейной зависимости проводимости и электрического поля от газовой температуры, что наиболее адекватно физической модели разряда повышенного давления. Определены механизмы теплообмена как функции скоростей газового потока и мощности, локализованной в разрядной зоне.

Введение

Разогрев среды в разряде атомарных газов происходит за счет соударений электронов с тяжелыми частицами. В молекулярных газах, таких как воздух, N_2 и CO_2 энергия также запасается в колебательных и вращательных степенях свободы. Однако при расчетах можно считать, что для безэлектродного разряда (за исключением периферии) плазма находится в состоянии локального термодинамического равновесия. При этом мощность в разряде будет равномерно распределена по всем степеням свободы, и можно не учитывать распределение по колебательным и вращательным модам.

Отвод энергии осуществляется за счет теплопроводности, а при наличии обдувающего потока - конвекции. Потери энергии за счет излучения в разрядах высокого давления пренебрежимо малы, т.к. при максимальных температурах плазмы вплоть до $10^4 K$ плотность ее убывает настолько быстро, что излучательную способность можно не учитывать [1]. Электронная теплопроводность также не оказывает существенного влияния на вынос энергии. Это объясняется тем, что концентрация электронов N_e имеет порядок $10^{12} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, отношение $\frac{N_e}{N_0} \sim 10^{-6} - 10^{-5}$, где N_0 - концентрация атомов.

Основные формулировки и предположения

Рассматривается задача о протекании теплопроводного газа через цилиндрическую трубку с горящим в ней безэлектродным разрядом повышенного давления. Тангенциальная компонента скорости газа на входе в трубку значительно преобладает над радиальной и осевой компонентами. Обдувающий поток считается ламинарным. В таком случае прогрев газа за счет вязкости пренебрежимо мал. Так как задаче присуща осевая симметрия, можно ограничиться двумерным случаем. Главной целью исследования является изучение теплового взаимодействия разряда с газовым потоком.

В качестве исходных возьмем дифференциальные уравнения Эйлера в дивергентном виде:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{V}) = 0,$$

$$\frac{\partial \rho v_r}{\partial t} + \text{div}(\rho v_r \vec{V}) + \frac{\partial p}{\partial r} = 0,$$

$$\frac{\partial \rho v_z}{\partial t} + \text{div}(\rho v_z \vec{V}) + \frac{\partial p}{\partial z} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho E}{\partial t} + \text{div}(\rho E \vec{V}) + \text{div}(\rho \vec{V}) = -\text{div} q,$$

$$\frac{\partial \rho \epsilon}{\partial t} + \text{div}(\rho \epsilon \vec{V}) + p \text{div} \vec{V} = W.$$

Здесь r, z - пространственные координаты; v_r, v_z - компоненты вектора скорости потока \vec{V} ; ϵ - удельная внутренняя энергия ионной и нейтральной компоненты; $E = \epsilon + \frac{1}{2} V^2$ - полная удельная энергия; p - давление газа; q - плотность потока энергии, переносимой за счет теплопроводности; W - энергия, передаваемая в единицу времени в единицу объема от электронов к тяжелым частицам; ρ - плотность.

Для замыкания системы (1) используются простейшие уравнения состояния идеального газа:

$$p = \frac{2}{3} \rho \epsilon, \quad \epsilon = \frac{3}{2} \mu T, \quad (2)$$

где μ - молярная масса, T - температура. В системе (1) опущены слагаемые, определяющие электронную теплопроводность, давление и удельную внутреннюю энергию электронного газа. Как было указано, концентрация электронов в рассматриваемом разряде во много раз меньше, чем концентрация тяжелых частиц, поэтому электронное давление пренебрежимо мало. Удельная внутренняя энергия электронов зависит от электронной температуры, которая слабо изменяется от центра разряда к периферии. Поэтому можем принять энергию электронов величиной постоянной и исключить её из уравнения баланса полной энергии. Энергия, передаваемая от электронов газу, определяется следующим образом:

$$W = \frac{1}{2} k n_e z \frac{m_e}{M} \tilde{v}_{en}(T)(T_e - T). \quad (3)$$

где k - постоянная Больцмана; n_e - концентрация электронов; m_e - масса электрона; M - масса иона (атома); $\nu_{en}(T)$ - частота соударений электронов с тяжелыми частицами; T_e - температура электронов.

На закрытой границе и оси симметрии в области интегрирования для газового потока ставились условия непротекания. На выходе - «мягкие» граничные условия. Профиль скорости на входе в трубку:

$$v_z(r) = v_{oz} J_1 \left(\mu_1 \frac{r}{R} \right).$$

$$\text{Для температуры: } \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=L} = 0.$$

$T(r,0) = T(R,z) = T_0$, где R - радиус трубки; L - продольный размер разряда.

Выбор граничного условия для производной по r обусловлен осевой симметрией разряда. Для производной по z полагали, что с возрастанием координаты z , вынос энергии потоком газа уменьшается. Граничные условия для температуры задаются на периферии, считаем, что температура стенок трубки постоянна и равна комнатной. В связи с тем, что градиенты температуры в радиальном направлении велики ($\sim 10^3$ К/мм), учитывалась зависимость теплофизических коэффициентов от температуры [2].

Расчет системы (1) проводился методом крупных частиц [3] вплоть до установления стационарного состояния (в тех случаях, когда таковое существовало).

Результаты расчетов

Исследовалось поведение профилей температуры и скорости при v_{oz} от 0 до 5 м/с. Электронная температура считалась постоянной и принималась равной 5000К. Температура на границе T_0 принималась равной 300К. Размеры R , R_0 и L изменялись в пределах 1.5 – 3 мм, 3 – 6 мм, 1.5 – 30 мм соответственно. Плазмообразующий газ – воздух.

Ниже представлены осевые профили температуры в продольных сечениях трубки. В каждом случае трубку с протекающим газом можно условно разделить на две области. В первой области вынос энергии определяется как теплопроводностью, так и конвекцией. Вблизи оси разогрев газа обусловлен энерговыделением в разряде. По мере приближения к периферии энерговыделение уменьшается практически до нуля т.к. $R_0 < R$, разогрев газа здесь происходит за счет отвода энергии теплопроводностью из приосевых областей. Температура газа невелика и плотность возрастает настолько, что газовый поток активно участвует в теплообмене, что и наблюдается (рис. 1а,б) при увеличении осевой компоненты скорости на входе в трубку от 1 до 4 м/с.

Во второй области, независимо от значения осевой компоненты скорости потока конвекция

становится несущественной. На всех представленных графиках температура газа практически совпадает с рассчитанной для случая $v_{oz} = 0$, т.е. в отсутствии набегающего потока. Такое поведение профилей температуры обусловлено, по-видимому, влиянием граничного условия, равности нулю производной по z . Полученные результаты соответствуют теоретическим расчетам, представленным в [4, 5], которые показывают, что при увеличении длины разряда, либо при уменьшении расхода газа распределение температуры стремится к пределу, определяемому температурой в разряде неподвижного газа. Влияние конвекции в радиальном направлении оказалось незначительным, т.к. максимальные значения радиальной компоненты скорости потока малы по сравнению со значениями осевой компоненты, т.е. теплообмен определяется в основном теплопроводностью. Кроме этого, результаты моделирования показывают, что при возрастании ради-

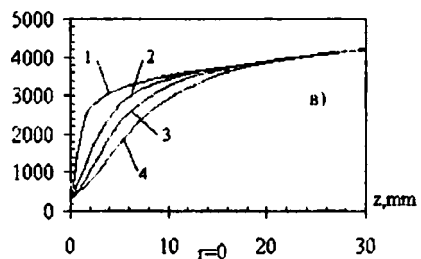
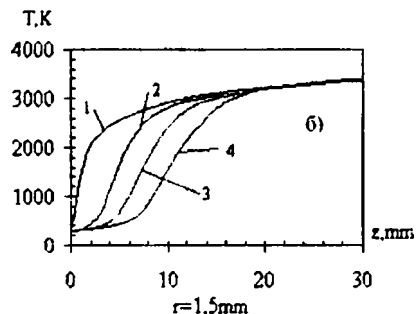
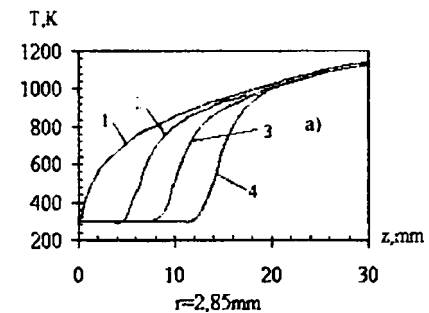


Рис. 1. Осевые профили температуры воздуха: 1 - $v_{oz} = 0$; 2 - $v_{oz} = 1$ м/с; 3 - $v_{oz} = 2$ м/с; 4 - $v_{oz} = 4$ м/с.

альной компоненты скорости температура газа на оси незначительно увеличивается. Такое поведение зависимости $T(r)$ обусловлено жесткой привязкой температуры на периферии разряда и граничным условием для производной на оси.

Заключение

Из полученных результатов следует, что в исследуемом диапазоне скоростей и энерговкладов теплообмен в области, ограниченной разрядом, осуществляется преимущественно теплопроводностью, исключение составляет лишь начальный участок разряда. Вынос энергии газом в направлении оси значителен в области, ограниченной периферией разряда и стенкой трубки. Конвекция в радиальном направлении здесь не столь существенна из-за малых значений радиальной компоненты скорости.

Список литературы

1. *Энгельшт В.С.* Теория столба электрической дуги. – Новосибирск: Наука, 1990. – 376 с.
2. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. 2-е издание, М.: Наука, 1972.
3. *Белоцерковский О.М.* Численное моделирование в механике сплошных сред. – М.: Наука. Гл. ред. физ-мат. лит., 1989. 432 с.
4. *Грановский В.Л.* Электрический ток в газе. Установившийся ток. – М.: Наука, 1971. 543 с.
5. *Лелевкин В.М., Семенов В.Ф.* // ТВТ. – 2003. т.41, № 6/ - С.839.

THE CALCULATION HET TRANSFER IN CANAL PLASMATRON OF LAMINAR CURRENT GASEG OF DIFFERENTIAL PROPERTIES

A.M.Zharnov, P.E.Dombrovsky
Grodno state university
phone: 77-10-92, e-mail: Dombrowski@inbox.ru

Research model of electric discharge in molecular gases mean pressure. The energy in discharge is the nonlinear function of radius plasma chemical reactor. Learned mechanism the cheat transfer as function the velocity of gas current and amplitude energy in electric discharge.

ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГИИ ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНОВ ФОСФОРА В ОБЛАСТИ ИСТОКА И СТОКА N-КАНАЛЬНЫХ КРЕМНИЕВЫХ СУБМИКРОННЫХ МОП-ТРАНЗИСТОРОВ НА РАЗОГРЕВ ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА

О.Г.Жевняк., В.М.Борздов, В.О.Галенчик, Д.В.Поздняков, А.В.Борздов
БГУ, 220050, Минск, пр. Ф. Скорины 4, 278-90-27, E-mail: borzdov@bsu.by

Изучено влияние величины энергии ионов фосфора, имплантированных в истоковую и стоковую области на разогрев электронного газа в n-канальных кремниевых субмикронных МОП-транзисторах. При этом учитывался тот факт, что боковое рассеяние ионов вызывает их проникновение в подзатворную область прибора. Глубина проникновения может быть достаточно большой, чтобы заметным образом менять напряженность поля в транзисторе и таким образом влиять на электронный транспорт. Электронный дрейф моделировался методом Монте-Карло. Расчет электрических полей осуществлялся с помощью специально разработанной для рассматриваемого случая процедуры решения уравнения Пуассона, позволившей учесть плавность граници областей легирования истока и стока, а также пространственное распределение концентрации электронов в моделируемой области. Настоящая модель позволила оценить влияние глубины проникновения примесных ионов в подзатворную область на электрические характеристики прибора. С помощью этой численной модели изучен процесс разогрева электронного газа в МОП-транзисторах с длиной затвора 200 и 300 нм при напряжениях на затворе и стоке равных 2 В, в которых области истока и стока сформированы в результате имплантации ионов фосфора с различными энергиями — 20, 40, 70 и 90 кэВ. Показано, что боковое рассеяние ионов в процессе имплантации оказывает существенное влияние на разогрев электронного газа в проводящем канале. Вследствие этого при моделировании эффектов горячих электронов необходим точный расчет профиля легированной примеси вблизи границ раздела областей истока и стока с каналом МОП-транзистора.

Введение

Разработка и проектирование интегральных p-канальных МОП-транзисторов с эффективными длинами каналов нанометрового диапазона (300 нм и менее) предполагает строгий учет влияния различных конструктивно-технологических факторов на электрические характеристики приборов. В то же время хорошо известно, что стабильность этих характеристик для транзисторов с очень малыми длинами каналов в значительной степени определяется так называемыми “эффектами горячих электронов”, вызываемыми носителями заряда с достаточно большой энергией, которую они приобретают в сильном продольном электрическом поле вблизи стоковой области прибора. В этой связи важной представляется задача исследования влияния различных конструктивно-технологических параметров на характер и величину разогрева электронного газа в проводящем канале.

При создании МОП-транзисторов с очень короткими каналами весьма строгие требования предъявляются к операции формирования высоколегированных областей истока и стока прибора. Используемый для этих целей процесс ионной имплантации должен обеспечивать получение достаточно резких границ легированных областей со стороны канала транзистора, а также незначительное проникновение имплантированной примеси вглубь подложки и в подзатворную область. В зависимости от энергии и дозы внедряемых ионов, а также температуры и времени последующего отжига, будет формироваться определенный профиль ионизированной примеси на границах истоковой и стоковой областей прибора. Целью настоящей работы явилось изучение влияния величины энергии имплантированных в кремний ионов фосфора, формирующих области истока и стока в короткоканальном МОП-транзисторе на характер разогрева в нем электронного газа. При этом доза легирования и тем-

пература отжига считались постоянными, а в качестве информативной функции, характеризующей разогрев, рассматривалась функция распределения электронов по энергиям на границе раздела канал–сток.

Особенности численной модели

На рис.1 упрощенно показаны моделируемый участок МОП-транзистора и схема образования боковых профилей распределения имплантированной примеси. После проведения процесса имплантации с заданной энергией ионов фосфора в подзатворной области прибора формируется конкретная конфигурация областей истока и стока с определенным примесным профилем. В зависимости от вида профиля в канале транзистора после изготовления истоковых и стоковых электродов и приложения к ним некоторого напряжения будет наблюдаться характерное для данного профиля распределение электрического потенциала в канале. Таким образом, величина энергии имплантируемых ионов примеси будет оказывать непосредственное влияние на процесс разогрева электронного газа в канале МОП-транзистора и, соответственно, определять протекание в нем эффектов горячих электронов.

Примесный профиль для областей истока и стока, сформированный в процессе ионной имплантации, рассчитывался с помощью известного приближения [1, с.305]

$$n(x, y) = \frac{n(y)}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - A/2}{\sqrt{2} \Delta R_1} \right) - \operatorname{erfc} \left(\frac{x + A/2}{\sqrt{2} \Delta R_1} \right) \right],$$

где $n(y)$ — концентрация ионов фосфора в центре отверстия мишени, выбираемом при $x=0$, A — размер мишени в направлении оси X , ΔR_1 — флуктуация проецированного пробега. Значение $n(y)$ оценивалось с помощью гауссова распределения. Увеличение энергии имплантируемого иона оказывало влияние на профиль $n(x, y)$ через

значения $n(y)$ и ΔR_1 . Параметр $n(y)$ определяет глубину проникновения примеси в подложку, а параметр ΔR_1 — в подзатворную область МОП-транзистора.

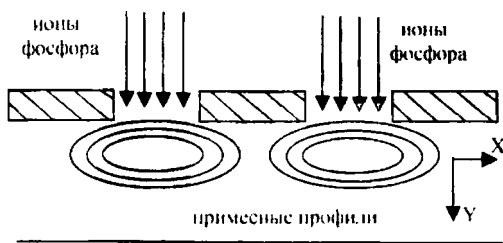


Рис. 1. Образование областей истока и стока в МОП-транзисторе при ионной имплантации.

После расчета примесного профиля на границах истоковой и стоковой областей осуществлялось моделирование электронного переноса в транзисторе с уже заданными профилями и постоянными значениями напряжений на затворе V_G и стоке V_D . Моделирование проводилось по методу Монте-Карло [2, 3] и включало самосогласованное решение уравнений Пуассона и Больцмана. По результатам моделирования определялась функция распределения электронов по энергиям у стока в зависимости от величины энергии имплантированных ионов. Исследовался режим работы транзистора при напряжениях V_G и V_D равных 2 В и комнатной температуре. Рассматривались два модельных случая — с размером подзатворной области L_{gate} , равной 200 и 300 нм, при этом размер отверстия мишени A полагался равным 200 нм. Концентрация акцепторной примеси в подложке задавалась постоянной и равной $5 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$. Доза имплантированных ионов фосфора также не изменялась и была равна $6 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2}$. Считалось также, что последующий низкотемпературный отжиг слабо влияет на полученный профиль имплантированной примеси $n(x, y)$. Исследовался разогрев носителей в МОП-транзисторах, области истока и стока которых были сформированы ионами с четырьмя различными значениями энергии — 20, 40, 70 и 90 кэВ.

Результаты моделирования

На рис.2 приведены полученные в результате моделирования электронного переноса в канале транзистора функции распределения электронов по энергиям у стока для $L_{gate} = 300 \text{ нм}$ (а) и $L_{gate} = 200 \text{ нм}$ (б). Сравнивая влияние величины энергии ионов фосфора на разогрев электронов у стока на обоих рисунках, необходимо отметить, что оно достаточно существенно. С повышением энергии имплантированных ионов, в случае подключения рабочих напряжений к модельным МОП-транзисторам заметно снижается доля низкоэнергетических электронов (с энергией не более 0,4 эВ) и увеличивается доля высокоэнергетичных (с энергией выше 0,6 эВ). С уменьшением длины затвора число разогретых носителей заряда становится еще больше. Рис. 2б свидетельствует о том, что использование ионов с энергией 90 кэВ

при формировании областей истока и стока в МОП-транзисторе с $L_{gate} = 200 \text{ нм}$ вообще недопустимо, так как это может привести к чрезмерному разогреву электронного газа и прибор вследствие лавинного умножения носителей в его канале не будет иметь необходимых ВАХ.

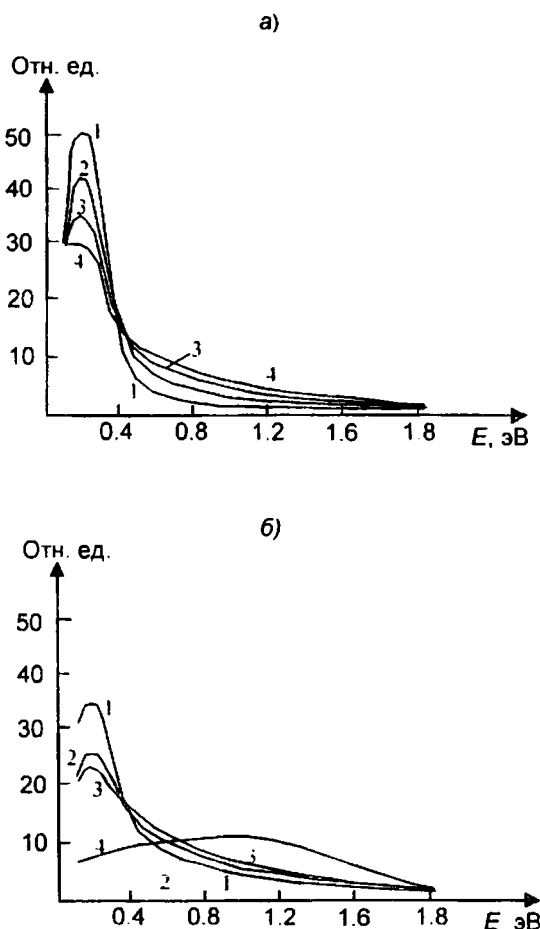


Рис. 2. Функции распределения электронов по энергии у стока при ионной имплантации ионов фосфора с энергиями 20 кэВ (1), 40 кэВ (2), 70 кэВ (3) и 90 кэВ (4).

Заключение

На основе кинетического моделирования методом Монте-Карло электронного переноса в короткоканальном n-МОП-транзисторе исследовано влияние энергии имплантированных в области истока и стока прибора ионов фосфора на величину и характер разогрева электронного газа в его канале. Разработанные модели и алгоритмы позволили учесть эффект формирования плавных границ истоковой и стоковой областей прибора, и заметное проникновение ионов фосфора в подзатворную область транзистора. Были рассчитаны функции распределения электронов по энергиям вблизи стока в МОП-транзисторах с длиной затвора 200 и 300 нм при комнатной температуре и напряжениях на стоке и затворе равных 2 В. Вид этих распределений свидетельствует о том, что боковое рассеяние ионов фосфора при имплантации оказывает существенное влияние на разогрев электронного газа в канале. Поэтому при адекватном моделировании эффектов

горячих электронов в короткоканальных МОП-транзисторах крайне важно знать реальное распределение концентрации примесей вблизи границ раздела областей истока и стока с проводящим каналом.

Список литературы

1. Технология СБИС / под ред. С. Зи. – М.: Мир, 1986. – Кн.1. – 404 с.
2. Борздов В.М., Комаров Ф.Ф. Моделирование электрофизических свойств твердотельных слоистых структур интегральной электроники. – Минск: БГУ, 1999. 235 с.
3. Борздов В.М., Галенчик В.О., Жевняк О.Г., Зезюля А.В., Борздов А.В., Малышев В.С. // Материалы 5-ой Международной конференции "ВИТТ-03". - С.223.

THE INFLUENCE OF IONS ENERGY OF PHOSPHORUS IMPLANTED IN SOURCE AND DRAIN REGIONS ON THE ELECTRON GAS HEATING IN N-CHANNEL SILICON SUBMICRON MOSFETS

Oleg Zhevnyak, Vladimir Borzdov, Vadim Galenchik, Dmitry Pozdnyakov, Andrei Borzdov
Belarus State University, 220050, Minsk, F. Skaryna av. 4, 278-90-27, E-mail: borzdov@bsu.by

The influence of the energy of phosphorous ions which are implantated in source and drain regions of n-channel silicon submicron MOSFET on the electron heating is studied. At that it is taken into account that the lateral scattering of ions causes their penetration to the subgate region. The depth of such penetration can be quite sufficient to change the electric field in transistor significantly. Thus, the penetration has influence on the electron transport. The electron drift is studied by means Monte Carlo simulation. The electric field is calculated using the original procedure of Poisson equation solving taking into account smoothness of drain and source regions boundaries as well as the space distribution of electrons in the simulating area. This model allows to estimate the influence of the depth of ion penetration to the subgate region on the device electric characteristics. Using the developed model, the process of electron heating in the MOSFETs with channel lengths 200 nm and 300 nm source and drain regions are formed by ion implantation with energies 20, 40, 70 and 90 keV. Therefore, it is shown that the lateral ion scattering at implantation has significant influence on the electron gas heating in the channel. That is why for the correct simulation of hot electron transport in MOSFETs it is necessary to calculate exactly the impurity profiles of the source and drain regions boundaries.

ВЛИЯНИЕ ГАММА И СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИОДНЫХ СТРУКТУР С БАРЬЕРОМ ШОТТКИ Au-Ti-GaAs

А.Б. Камалов

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева, НАН Украины
Каракалпакский госуниверситет им. Бердаха, Узбекистан
akamalov@mail.ru

Рассмотрено влияние гамма и СВЧ излучения на электрофизические характеристики и релаксацию механических напряжений диодных структур с барьером Шоттки Au-Ti-GaAs. Экспериментально показано, что изменение электрофизических параметров диодных структур с барьером Шоттки Au-Ti-GaAs высоты барьера ϕ_b и фактора неидеальности n вследствие гамма и СВЧ излучения связано с релаксацией внутренних механических напряжений.

Введение

В последние годы не уменьшается интерес к проблемам управления физическими свойствами полупроводниковых приборов при различных внешних воздействиях. Особенно это относится к арсениду галлия, что связано с разработкой новых технологических материалов и приборов. Надо отметить, что применение различных видов внешних воздействий позволяет управляемо корректировать электрофизические характеристики контактов металл-полупроводник в структурах Au-Ti-GaAs с барьером Шоттки и стабилизировать их параметры [1-4].

В данной работе исследовалось влияние гамма радиации ^{60}Co и сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения на электрофизические характеристики полупроводниковых структур с барьером Шоттки Au-Ti-GaAs.

Объекты и методы исследования

Диодные структуры Au-Ti-GaAs, изготавливались с помощью послойного электронно-лучевого или магнетронного напыления металлов на химически очищенную $n-n^+$ структуру GaAs. Концентрация легирующей примеси в n пленке GaAs составляла $4 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, в подложке $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, толщины n и n^+ слоев соответственно 20 и 300 мкм. Диаметр барьера Шоттки – 800 мкм. Омические контакты изготавливались на основе AuGe эвтектики. Облучение γ -квантами ^{60}Co проводилось на установке MRX- γ -25M. Мощность источника 100 P/c. Источником СВЧ излучения являлся магнетрон с $f = 2,45$ ГГц и выходной мощностью 160 Вт. Структуры помещались в специальное устройство с вращающейся подставкой, позволяющей создавать однородное воздействие СВЧ мощности на исследуемые объекты. Радиус кривизны измерялся на профилографе-профилометре П201. Профилограммы записывались со стороны пленки. Радиус изгиба R определялся по стреле изгиба l на хорде дуги m из профилограммы.

До и после гамма и СВЧ излучения измерялись статические вольтамперные характеристики диодных структур. Из ВАХ определялись параметры диодов Шоттки: высота барьера ϕ_b , фактор неидеальности n , и зависимости обратного тока $I_{обр}$ от дозы и времени облучения.

Результаты и обсуждение

На рис.1 приведена зависимость высоты барьера и фактора неидеальности арсенид-галлиевых диодных структур с барьером Шоттки Au-Ti- $n-n^+$ -GaAs от дозы гамма радиации ^{60}Co . Видно, что в диапазоне доз $10^5 - 10^7$ P параметры барьера Шоттки улучшаются, высота барьера увеличивается от 0,87 В в необлученных структурах до 0,89 В после облучения до дозы 10^6 P, а фактор неидеальности уменьшается от величины 1,24 до 1,12.

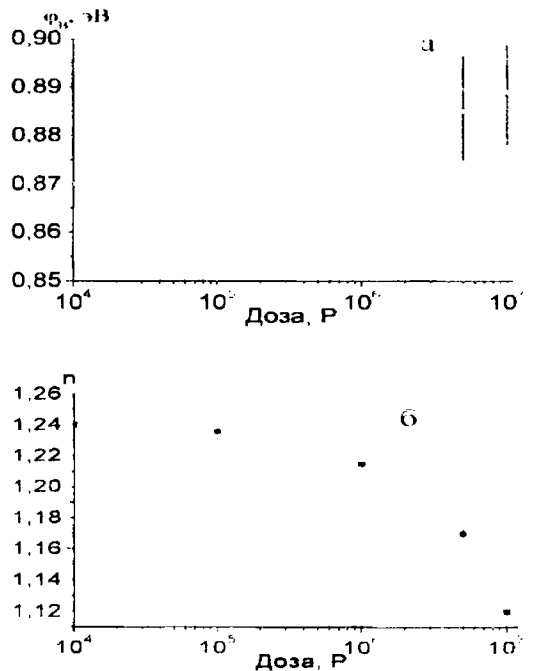


Рис. 1. Влияние облучения γ -квантами ^{60}Co на параметры высоту барьера а) и фактора неидеальности б) диодных структур Au-Ti- $n-n^+$ -GaAs.

На этих же структурах на профилометре П201 до и после гамма облучения ^{60}Co был измерен радиус кривизны пластины R . При этом результаты измерений кривизны тестовых структур $n-n^+$ -GaAs с контактами Au-Ti- $n-n^+$ -GaAs показали, что при облучении их дозой 5×10^6 P кривизна в Au-Ti- $n-n^+$ -GaAs структурах уменьшилась и уменьшилась величина механических напряжений в $n-n^+$ -GaAs структуре по сравнению с исходной (таб. 1).

Анализ обратных токов в диодных структурах Au-Ti-p-n⁺-GaAs до и после облучения γ -квантами ^{60}Co до дозы 10^7 Р показал, что практически на всех облученных диодных структурах обратный ток термодинамической природы уменьшается больше, чем на порядок во всем диапазоне измеряемых напряжений, вплоть до напряжения пробоя, что обусловлено уменьшением концентрации центров генерации-рекомбинации и, как следствие, увеличением времени жизни неосновных носителей заряда τ_p в базовой области диода [5].

Таблица 1.

Влияние гамма-радиации ^{60}Co на радиус кривизны R , кривизну χ и величину ВМН σ автоэпитаксиальных структур p-n⁺ GaAs

Параметры	Доза облучения, Р				
	исх	10^4	10^5	10^6	10^7
R , м	∞	- 9,9 6	2,1 3	4,25	10,03
χ , м ⁻¹	0	-0,1	0,4 7	0,23	0,097
$\sigma \cdot 10^9$, Н/м ²	0	- 0,6 9	3,2 6	1,63	0,67

Наряду с гамма радиацией в качестве технологического фактора, влияющего на параметры полупроводниковых структур на основе GaAs мы изучали воздействие СВЧ излучения. До и после СВЧ облучения на исследуемых объектах измерялся радиус кривизны и вольтамперные характеристики.

Релаксация ВМН в металлизированных структурах оценивалась по изменению кривизны в зависимости от времени облучения. В табл. 2 приведены данные по влиянию СВЧ излучения на параметры диодных структур с барьером Шоттки и радиус кривизны пластин. Из табл.2 видно, что параметры барьеров Шоттки - высота барьера φ_b , фактор неидеальности n и величина обратного тока $I_{обр}$ при фиксированном напряжении коррелируют с изменением радиуса кривизны систем с ростом дозы СВЧ облучения (ростом времени обработки). Облучение диодных структур Au-Ti-p-n⁺ GaAs в течении 5 с приводит к полной релаксации ВМН ($R=\infty$, а $\chi=0$, система не напряжена), при этом φ_b возрастает, а величины n и $I_{обр}$ уменьшаются.

СВЧ облучение в течении 25 с увеличивает радиус кривизны R примерно в 8 раз по сравнению с исходным, а дальнейшая обработка в течении 25-50с снова переводит систему в ненапряженное состояние, что сопровождается значительным уменьшением $I_{обр}$ и практически неизменными в этом интервале доз остаются высота барьера φ_b и фактор неидеальности n (таб.2.).

Таблица 2.

Влияние времени СВЧ обработки на радиус кривизны R , φ_b , n и $I_{обр}$ на параметры диодных структур Au-Ti-p-n⁺-GaAs, измеренные на пластине.

Время облучения, с	Параметры			
	R , м	φ_b , В	n	$I_{обр}$, А при $U_{обр}=4\text{В}$
0	5.6	0,85	1,26	9×10^{-8}
5	∞	0,87	1,20	6×10^{-8}
10	∞	0,87	1,14	5×10^{-8}
15	∞	0,87	1,14	5×10^{-8}
20	∞	0,88	1,14	1.4×10^{-8}
25	44	0,88	1,11	1×10^{-8}
50	∞	0,87	1,11	3×10^{-8}

Заключение

Таким образом, улучшение параметров диодных структур Au-Ti-p-n⁺-GaAs после облучения гамма-квантами ^{60}Co и СВЧ излучений в соответствующем диапазоне доз и времени излучения коррелирует с изменением радиуса кривизны и менее напряженная и более однородная, чем исходная, граница раздела металл-полупроводник обуславливает улучшение параметров диодов с барьером Шоттки. Отметим, что отрелаксированные с помощью облучения γ -квантами ^{60}Co диодные структуры с барьером Шоттки не изменили своих параметров после года хранения при комнатной температуре. Для окончательного вывода о механизме релаксации ВМН в сложных приборных структурах при воздействии на них СВЧ излучения требуются дальнейшие исследования.

Автор признателен Е.Ю. Колядиной за предоставление измерений кривизны тестовых структур, А.И. Шахову за проведение облучения образцов гамма-квантами ^{60}Co и Р.В. Конаковой за предложенную тему для исследований и постоянный интерес к работе.

Список литературы

1. Львова Т.В., Берковиц В.Л., Дунаевский М.С., Лантратов В.М., Макаренко И.В., Улин В.П. // ФТП. - 2003. - том 37. - вып. 8. - С. 955.
2. Prasad K. // Journal of materials science: materials in electronics. - 1992. -3. - p.16.
3. Бобыль А.В., Конакова Р.В., Кононов В.К., Малинин В.Г., Малышев М.М., Прокопенко И.В., Слуцкий М.И., Тхорик Ю.А. // Электронная техника. Сер.8. Управление качеством, стандартизация, метрология, испытания. - 1992.-№3-4.-С.31.
4. Беляев А.А., Беляев А.Е., Ермолович И.Б. Комиренко С.М., Конакова Р.В., Ляпин В.Г., Миленин В.В., Соловьев Е.А., Швецев М.В. // ЖТФ. - 1998. - Т. 68. - №12. - С.49.
5. Болтовец Н.С., Камалов А.Б., Колядина Е.Ю., Конакова Р.В., Литвин П.М., Литвин О.С., Матвеева Л.А., Миленин В.В., Ренгевич А.Е. // Письма в ЖТФ. - 2002. - Т. 28. - В. 4. - С.57.

EFFECTS OF GAMMA AND MICROWAVE IRRADIATION ON ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF DIODE STRUCTURES WITH BARRIER SCHOTTKY Au-TI-GaAs

A.B.Kamalov

*V. Lashkaryov Institute of semiconductor Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine
Karakalpak State University of Berdax, Uzbekistan
akamalov@mail.ru*

Abstract-the influence of the gamma and microwave irradiation with on the intrinsic stress relaxation in semiconductor GaAs device structures as well as related effects structural-defect ordering have been considered. This effects are accompanied by changes in the barrier structure parameters growth of the Schottky barrier φ_B and decrease of the non ideality factor n .

РЕНТГЕНОВСКИЙ ФИЛЬТР НА ОСНОВЕ ПРЕЛОМЛЯЮЩЕЙ ЛИНЗЫ

Н.Н.Кольчевский, Ю.И.Дудчик

Белорусский Государственный Университет, ул. Курчатова 5, Минск, Беларусь

e-mail: kolchevsky@bsu.by

Исследуется спектральный состав фокусного пятна преломляющей рентгеновской линзы, в рамках приближения геометрической оптики. Обсуждаются возможности применения преломляющей рентгеновской линзы в качестве рентгеновского фильтра.

Введение

В качестве рентгеновских фильтров используются кристаллы монохроматоры, обладающие селективным отражением. Наиболее простыми рентгеновскими фильтрами являются тонкие пластины веществ, имеющие «окна прозрачности», использующие спектральную зависимость коэффициента поглощения излучения веществом. Предлагается в качестве рентгеновского фильтра использовать преломляющую рентгеновскую линзу.

Преломляющие рентгеновские линзы используются для фокусировки излучения с энергией в диапазоне 4-50 кэВ. Одной из конструкций преломляющей рентгеновской линзы является набор из 5-500 двояко-вогнутых линз, размещенных в стеклянном капилляре радиусом 50-400 мкм [1]. Преломляющие линзы в рентгеновском диапазоне обладают хроматическими аберрациями, обусловленными зависимостью коэффициента преломления от длины волны рентгеновского излучения. Зависимость коэффициента преломления вещества от длины волны излучения приводит к пространственному разделению фокусных пятен для «высокоэнергетической» и «низкоэнергетической» части рентгеновского спектра.

Для «низкоэнергетической» части спектра существенными являются: поглощение в материале линзы, ограничивающее апертуру линзы, что увеличивает дифракционное размытие фокусного пятна. Для «высокоэнергетической» части рентгеновского спектра апертура линзы равна радиусу линзы, что приводит к значительным сферическим аберрациям.

Преобразование оптической системой падающего потока описывается законом Лагранжа-Гельмгольца:

$$n k \sin \varphi = n' K \sin \varphi', \quad (1)$$

где n, n' - показатели преломления по обе стороны оптической системы, φ, φ' - апертурные углы, k, K - размеры источника и изображения источника.

Так как показатели преломления равны и близки к единице, то преобразование потока сводится к изменению размеров фокусного пятна и пропорциональному изменению угловой расходимости излучения. Данное рассмотрение справедливо в приближении малости поглощения рентгеновских лучей и определяет предельные возможности преобразования пучков оптическими системами.

Так как типичная преломляющая рентгеновская линза характеризуется фокусным расстоянием порядка 1 м, то фокусировка будет наибо-

лее эффективна для удаленных источников рентгеновского излучения, таких как синхротроны третьего поколения. Преломляющая линза может эффективно использоваться с рентгеновскими трубками с фокусным пятном микронных и субмикронных размеров для формирования узконаправленного пучка. Для формирования изображений преломляющей рентгеновской линзой необходимо монохроматизировать излучение.

Определение спектрального состава фокусного пятна линзы

При использовании рентгеновских трубок для расчетов интенсивности необходимо наряду с характеристическим спектром учитывать тормозной спектр рентгеновской трубки. Для идеализированной мишени (без учета явления самопоглощения) спектр тормозного излучения при относительно низких напряжениях описывается выражением:

$$I_{\lambda} = a i Z (\lambda - \lambda_{\min}) / (\lambda_{\min} \lambda^3), \quad (2)$$

I_{λ} - спектральная интенсивность, a - коэффициент пропорциональности, i - ток электронов на мишень, где $\lambda = 12,4 \cdot 10^{-10} / E_f$ (кэВ); $\lambda_{\min} = 12,4 \cdot 10^{-10} / U$ (кВ); E_f - энергия рентгеновских фотонов; U - ускоряющее напряжение на трубке.

Так как длина волны рентгеновского излучения много меньше геометрических размеров линзы, то в первом приближении можно применять законы геометрической оптики для расчетов параметров сфокусированного пучка. Рассмотрим распространение рентгеновского луча в системе сферических линз. Будем полагать, что в линзе лучи распространяются параллельно оптической оси, ввиду слабой преломляющей способности рентгеновских лучей и малости линейных размеров линзы по сравнению с фокусным расстоянием. Тогда все расчеты можно проводить для отдельной линзы, комплексный показатель вещества которой выражается в виде:

$$n = 1 - \delta N + i \beta N, \quad (3)$$

Необходимо отметить, что при малых линейных размерах линзы по сравнению с фокусным расстоянием, модель линзы может использоваться для любой произвольной формы отдельной линзы и позволяет упростить расчеты рентгенооптических параметров многоэлементных линз.

Так как линза обладает сильной хроматической аберрацией, вследствие зависимости показателя преломления n от энергии фотонов, и сферическими аберрациями, то фокусное пятно

будет определяться спектральной интенсивностью источника. Спектральный состав фокусного пятна может быть описан следующим выражением:

$$I = \int_0^R \rho(E) \exp(-\mu d N) \exp(-2\mu N(R - (R^2 - H_i^2)^{1/2})) * 2\pi R (1 - E_i^4/E_i^4)^{1/2} dH. \quad (4)$$

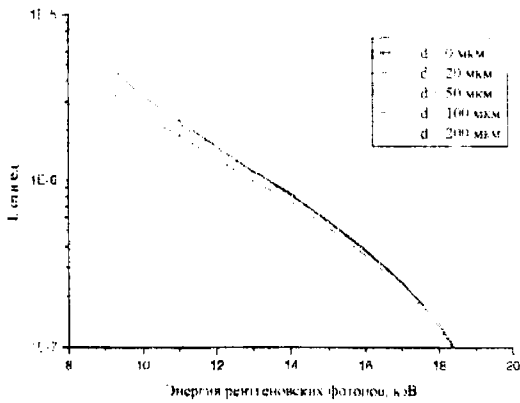


Рис.1 График зависимости интенсивности I от энергии рентгеновских фотонов в фокусном пятне.

Расчеты проводились для линзы радиусом 100 мкм, содержащей 100 отдельных микролинз, изготовленных из эпоксидного клея, толщина линзы 0-200 мкм. Положение фокусного пятна соответствует энергии фотонов равной 8 кэВ. Результаты расчетов показаны на рисунке 1. Как

видно из рисунка фокусное пятно содержит излучение спектральный состав которого определяется диапазоном 8-10 кэВ., т.е. линза действует как рентгеновский фильтр, что позволяет использовать преломляющую линзу совместно с рентгеновскими трубками без использования монохроматоров.

Заключение

Двояковогнутая форма рентгеновской линзы (показатель преломления меньше единицы) позволяет фокусировать рентгеновское и ультрафиолетовое излучение. Для остальной части спектра электромагнитных волн рентгеновская линза будет являться рассеивающей. Учитывая малый радиус линзы можно считать, что линза будет эффективно рассеивать «не рентгеновское» излучение. Таким образом, для источников, характеризующихся сложным спектральным составом излучения (например плазменные источники, солнце), преломляющая линза будет выступать в качестве рентгеновского фильтра. Спектральный состав фокусного пятна линзы содержит преимущественно коротковолновую часть спектра относительно, длины волны на которую «рассчитана» линза. Расчеты показывают принципиальную возможность получать изображения объектов с помощью линзы и рентгеновских трубок без использования монохроматоров.

Список литературы

1. Dudchik Yu.I., Kolchevsky N.N. // Nucl. Instrum. Meth. A. – 1999. – Vol. 421.

X-RAY FILTER ON THE BASE OF REFRACTIVE LENS

N.N.Kolchevsky, Yu.i.Dudchik

Belorussian State University, Kurchatova 5, Minsk, Belarus

e-mail: kolchevsky@bsu.by

Spectrum of the focal spot of the refractive lens are investigated on the base of geometrical optics. Possibilities of using refractive lens as a X-ray filter are discussed.

РАДИАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ В ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МОЩНЫХ КРЕМНИЕВЫХ ДИОДОВ

Ф.П.Коршунов¹⁾, Ю.В. Богатырев¹⁾, С.Б.Ластовский¹⁾, В.И.Кульгачев¹⁾, Л.П.Ануфриев²⁾,
И.И.Рубцевич²⁾, В.В.Глухманчук²⁾, Н.Ф.Голубев²⁾, С.В.Шпаковский²⁾

¹⁾Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, Республика Беларусь, 220072, Минск, ул. П.Бровки, 17, тел. 284-12-89. E-mail: lastov@ifttp.bas-net.by;

²⁾НПО «Интеграл», Республика Беларусь, 220108, Минск, пл. Казинца, 1

Рассмотрено влияние облучения электронами с энергией 4 МэВ и изохронного отжига на время жизни неосновных носителей заряда и прямое падение напряжения мощных диодных р-п-структур. Методом DLTS-спектроскопии определены доминирующие радиационные дефекты, влияющие на исследуемые параметры.

Введение

Многие типы радиационных дефектов термически устойчивы и влияют на электрические свойства кремния подобно рекомбинационным центрам, обусловленным, например, примесью золота. Это явление лежит в основе использования радиационных дефектов для повышения быстродействия полупроводниковых приборов [1,2].

Тип радиационных дефектов в значительной степени зависит от примесно-дефектного состава исходного кремния. Проникающие излучения генерируют в объеме материала первичные радиационные дефекты: вакансии и междоузлия. Последние, в силу своей высокой подвижности, мигрируют по кристаллу и взаимодействуют с различного рода структурными нарушениями решетки и примесями, образуя вторичные радиационные дефекты. Именно вторичные радиационные дефекты и определяют основные изменения электрофизических характеристик полупроводниковых материалов и приборов.

В данной работе исследовано влияние электронного облучения и изохронного отжига радиационных дефектов на параметры мощных кремниевых диодных р-п-структур, изготовленных на НПО «Интеграл».

Методика эксперимента

Исследуемые образцы изготавливались по эпитаксиальной технологии на основе п-кремния КЭФ-28. Р-п-переход создавался имплантацией бора в п-базу с последующим отжигом при 1473 К. В качестве омических контактов напылялся алюминий. Площадь р-п-перехода готовых диодных структур равнялась $9,4 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$.

Облучение р-п-структур осуществлялось электронами с энергией $E = 4 \text{ МэВ}$ при плотности потока электронов $10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Температура облучения не превышала 300 К.

Изохронный отжиг облученных образцов проводился в диапазоне температур 350–800 К в печи на воздухе. Время отжига составляло $t_{отж} = 30 \text{ мин}$, шаг изменения температуры — 50 К.

Измерялись следующие динамические и статические параметры р-п-структур: время жизни неосновных носителей заряда (ННЗ) τ в п-базе (метод Локса [3]), прямое падение напряжения U_F в импульсном режиме (длительность импульса — 400 мкс).

Определение характеристик радиационных дефектов (концентрация, энергия активации, сечение захвата) в базовой области диодных структур осуществлялось методом нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (DLTS).

Результаты и обсуждение

Исходные значения параметров мощных кремниевых диодов были следующие: $\tau = 3,2 \div 3,5 \text{ мкс}$; $U_F = 0,96 \div 1,04 \text{ В}$ при $I_F = 15 \text{ А}$;

Изменение времени жизни ННЗ и прямого падения напряжения р-п-структур после облучения разными флюенсами электронов Φ представлено на рис. 1. С ростом Φ до 10^{13} см^2 величина τ практически не изменяется. При $\Phi = 10^{13} \div 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^2$ его значение уменьшается более чем в 50 раз.

Величина прямого падения напряжения остается практически неизменной до $\Phi = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^2$ (рис. 1). При больших флюенсах электронного облучения наблюдается резкий рост значения U_F . Однако оно остается меньше 1,35 В даже при $\Phi = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^2$.

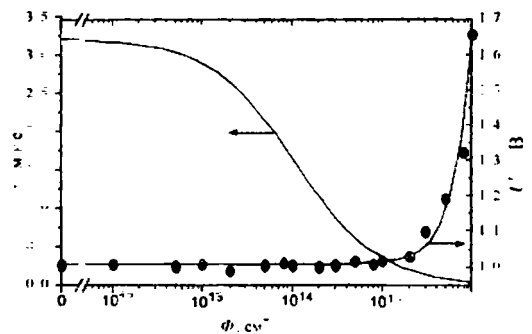


Рис. 1. Зависимости усредненных значений времени жизни ННЗ и прямого падения напряжения ($I_F = 15 \text{ А}$) диодных р-п-структур от флюенса электронов.

Обращает на себя внимание тот факт, что существенное изменение зависимости $U_F(\Phi)$ начинается при флюенсах электронов на два порядка больше, чем для $\tau(\Phi)$. В результате столь высокой чувствительности времени жизни ННЗ к электронному облучению его значение до $\Phi = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^2$ снижается по сравнению с исходным на порядок без существенного увеличения U_F .

Как правило, величина прямого падения напряжения промышленных диодов при определенном значении прямого тока регламентируется

нормами технических условий. Результаты, представленные на рис. 1, позволяют судить о том, какое минимальное значение времени жизни ННЗ можно достичь с помощью электронного облучения. Например, если для исследуемых диодных р-п-структур по нормам технических условий $U_F < 1,35$ В при $I_F = 15$ А, то минимальное значение времени жизни $\tau \approx 60$ нс достигается при $\Phi = 2 \cdot 10^{15}$ см⁻².

Рассмотрим термическую стабильность изменяемых параметров облученных образцов. На рис. 2 представлены усредненные зависимости прямого падения напряжения при разных значениях прямого тока и времени жизни ННЗ в базовой области облученных диодных р-п-структур от температуры изохронного отжига.

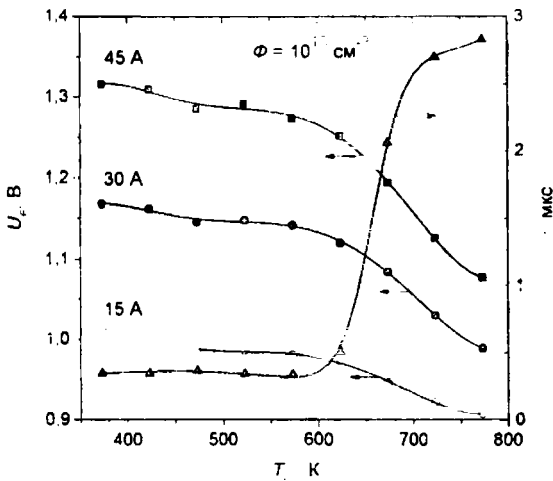


Рис. 2. Зависимости прямого падения напряжения U_F при разных значениях прямого тока и времени жизни ННЗ облученных флюенсом электронов $\Phi = 10^{15}$ см⁻² диодных р-п-структур от температуры изохронного отжига.

Из полученных результатов следует, что время жизни ННЗ отжигаемых образцов остается стабильным вплоть до $T_{отж} = 573$ К. При $T_{отж} = 600-700$ К наблюдается наиболее существенное восстановление значения τ , а при более высоких температурах отжига этот процесс несколько ослабевает.

Поведение U_F в зависимости от температуры изохронного отжига коррелирует с изменением времени жизни (рис. 2), то есть чем больше восстанавливается значение τ , тем меньше становится U_F .

На рис. 3 представлены DLTS-спектры облученного образца после изохронного отжига при 300-473 К. Основными радиационными дефектами, вводимыми при электронном облучении в базовую п-область диодных р-п-структур, являются следующие комплексы: вакансия-кислород V-O (А-центр) с $E_c-0,19$ эВ и сечением захвата $\sigma = 5,48 \cdot 10^{-14}$ см² (пик E1 на спектре); углерод внедрения-кислород внедрения C_iO_i с $E_v+0,36$ эВ и $\sigma = 2,27 \cdot 10^{-15}$ см² (минимум H2). В несколько мень-

ших концентрациях вводятся также дивакансия V_2 с двумя акцепторными уровнями $E_c-0,25$ эВ и $\sigma = 5,26 \cdot 10^{-15}$ см² и $E_c-0,42$ эВ и $\sigma = 1,17 \cdot 10^{-15}$ см² (пики E2 и E4), а также углерод внедрения C_i с $E_c-0,12$ эВ и $E_v+0,29$ эВ и $\sigma = 1,4 \cdot 10^{-14}$ см² (минимум H1).

Комплекс C_i термически весьма не стабилен

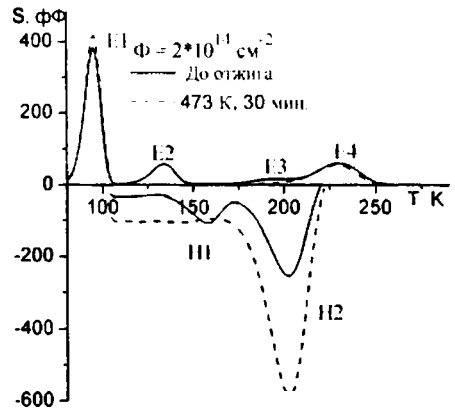


Рис. 3. Изменение DLTS-спектров облученного электронами образца после изохронного отжига при 473 К, измеряемые при перезарядке ловушек основными и неосновными носителями заряда.

уже в области комнатных температур [4]. Он практически полностью отжигается при 350 К, перестраиваясь в комплекс C_iO_i . Об этом свидетельствует резкое увеличение амплитуды минимума H2. Пик E3 исчезает при $T_{отж}=423$ К. Из-за перекрытия с пиком E4 его параметры определить не удалось. Поэтому идентифицировать соответствующую ему ловушку также не представляется возможным. Предположительно это может быть комплекс вакансия-фосфор (Е-центр).

При $T_{отж} = 523-573$ К отжигаются, как правило, дивакансии [5]. В нашем случае наблюдается перестройка комплекса V_2 в V_2O (рис. 4) [6]. На DLTS-спектрах это выражается в незначительном смещении пика E2 в область более низких температур, а пика E4 — в область более высоких температур. Пики E5 и E6 соответствуют уже вновь образованному комплексу V_2O с $E_c-0,24$ эВ и $\sigma = 5,6 \cdot 10^{-15}$ см² и $E_c-0,46$ эВ и $\sigma = 6,3 \cdot 10^{-15}$ см². Следует отметить, что параметры образовавшейся ловушки весьма близки к параметрам комплекса V_2 . Поэтому на кривых отжига прямого падения напряжения и времени жизни при 523-573 К не наблюдается существенных изменений (см. рис. 2). Благодаря этому факту характеристики облученных диодных р-п-структур обладают более высокой термической стабильностью по сравнению с обычным отжигом дивакансий, не сопровождающимся образованием комплекса V_2O .

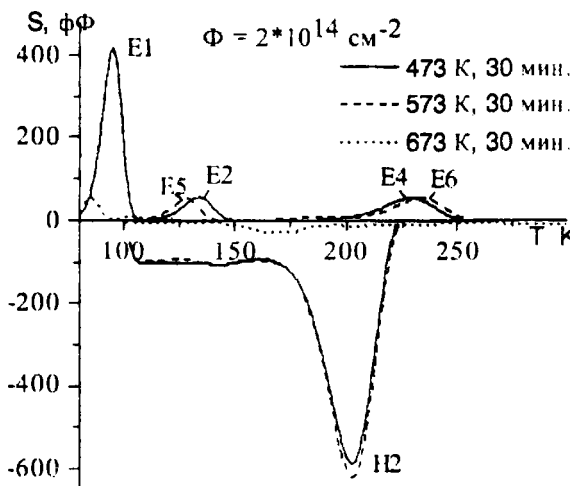


Рис. 4. Изменение DLTS-спектров облученного электроном образца после изохронного отжига при 473-673 К, измеряемые при перезарядке ловушек основными и неосновными носителями заряда.

При $T_{отж} = 523-573$ К на спектрах наблюдается также возникновение нового пика E7. Малость его амплитуды позволяет заключить, что концентрация соответствующих ловушек весьма незначительна и их влиянием на характеристики диодных р-п-структур можно пренебречь.

Наиболее существенное изменение DLTS-спектров происходит при $T_{отж} = 573-673$ К (рис. 4). При $T_{отж} = 623$ К практически полностью отжигается А-центр (пик E2), комплекс V_2O (пики E5 и E7). При $T_{отж} = 673$ К отжигается C_iO_i , что вполне согласуется с литературными данными [4]. Отжиг VO и C_iO_i объясняет резкое восстановление параметров облученных образцов на рис. 2. Очевидно, что данные радиационные дефекты являются доминирующими рекомбинационными

ловушками для неосновных носителей заряда облученных диодных р-п-структур.

Заключение

Таким образом, изучено влияние облучения электронами с энергией 4 МэВ и изохронного отжига на время жизни неосновных носителей заряда и прямое падение напряжения мощных диодных р-п-структур, изготовленных по эпитаксиальной технологии на кремнии КЭФ-28.

Показано, что при флюенсе электронов $\Phi = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ достигается значение времени жизни $\tau \approx 60$ нс и прямого падения напряжения $U_F \leq 1,35$ В при $I_F = 15$ А. С ростом температуры изохронного отжига при 600–700 К наблюдается существенное восстановление параметров облученных р-п-структур.

С помощью DLTS-спектроскопии определено, что доминирующими радиационными дефектами, влияющими на исследуемые параметры, являются комплексы VO с $E_c-0,19$ эВ и сечением захвата $\sigma = 5,48 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ и C_iO_i с $E_v+0,36$ эВ и $\sigma = 2,27 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$.

Список литературы

1. Коршунов Ф.П., Богатырев Ю.В., Вавилов В.А. Воздействие радиации на интегральные микросхемы. Минск: Наука и техника, 1986. 254 с.
2. Вавилов В.С., Горин Б.М., Данилин Н.С. и др. Радиационные методы в твердотельной электронике. М.: Радио и связь, 1990. 184 с.
3. Lox B., Newstadter S.T. // J. Appl. Phys. - 1984. - V. 25, № 9. - P.1148.
4. Маркевич В.П., Мурин Л.И. // ФТП. - 1988. - Т.22. Вып. 5. - С.911.
5. Вавилов В.С., Киселев В.Ф., Мукашев Б.Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности. М., 1990. 216 с.
6. Markevich V.P., Peaker A.R., Lastovskii S.B., Murin L.I., and Lindstrom J.L. // J. Phys.: Condensed Matter. - 2003. - Vol. 15, - P.S2779.

RADIATION METHODS IN MANUFACTURING TECHNIQUES OF POWER SILICON DIODES

F.P.Korshunov¹), Yu.V.Bogatyrev¹), S.B.Lastovsky¹), V.I.Kulgachev¹), L.P.Anufriev²), I.I.Rubtsevich²), V.V.Gluhmanchuk²), N.F.Golubev²), S.V.Shpakovsky²)

¹Institute of Solid State and Semiconductor Physics NAS of Belarus, P.Brovka, 17, Minsk, 220072, ph. (017) 284-12-89, E-mail: lastov@ifftp.bas-net.by

²Scientific Production Corporation "Integral", Kazinets Sq., Minsk, 220108, Belarus

The influence of 4 MeV electron irradiation and isochronal annealing on a lifetime of minority charge carriers and a forward voltage of power diode p-n-structures has considered. It was shown, that at the electron fluence $\Phi = 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ values of the lifetime $\tau \approx 60$ ns and the forward voltage $U_F < 1,35$ V have been achieved. The method of DLTS-spectroscopy has determined the dominating radiation defects (A-centers, complexes C_iO_i) influencing researched parameters.

ПЛАЗМЕННЫЙ МОДУЛЬ СВЧ

С. В. Корякин, А. В. Марченко, А. В. Костевич

Минский НИИ радиоматериалов, Минск, Беларусь, e-mail: nil28@mail.ru

Описан технологический плазменный модуль СВЧ, предназначенный для очистки поверхностей изделий, в том числе полупроводниковых и диэлектрических, от органических примесей и травления полимеров. Плазменный модуль СВЧ может быть использован в технологических и исследовательских работах, в материаловедении, в нано- и МЭМС технологиях, в биомедицине, оптике, медицине.

Известно устройство плазменной очистки, изготовленное на основе бытовой СВЧ-печи [1,2]. Плазменный модуль СВЧ предназначен для финишной очистки малогабаритных изделий методом плазменного травления в вакууме, модификации и активации поверхности.

Устройство плазменной очистки состоит из вакуумной ячейки с диэлектрическими стенками, давление в которой поддерживается на уровне 1 Тор, помещенной внутрь камеры СВЧ-печи. На рис. 1 и 2 показаны внешний вид генератора СВЧ-плазмы вместе и схемой модифицированной конструкции газоразрядной камеры.

Камера представляет собой реактор 1 внутренним диаметром 110 мм и длиной 140 мм, закрытый с торца фторопластовыми фланцами 2 и 3. Фланец 3 снабжен отверстиями для откачки вакуума и напуска рабочего газа. В полости под реактором 1 размещается магнитная система 6. Магнитная система 6 состоит из девяти магнитов индукцией до 16 мТл и размерами 22 x 16 x 6 мм³ каждый ориентированных одноименными полюсами и равномерно распределенных на площади 78 x 60 мм², симметрично оси. Образцы через крышку реактора 4 помещаются в центре на столике 5. Откачка из объема реактора производится форвакуумным насосом до давления ниже 0.06 Тор. Рабочий газ напускается до рабочего давления 0.5...0.8 Тор. Для плазменного модуля требуется насос с производительностью от 5 л/мин и предельным вакуумом не хуже 10⁻² Тор. Базовой моделью служит СВЧ-печь производства фирмы "Samsung" или "LG". Выходная мощность СВЧ-излучения составляет 800 Вт на рабочей частоте 2.45 ГГц (магнетрон OM 75 S (31)).

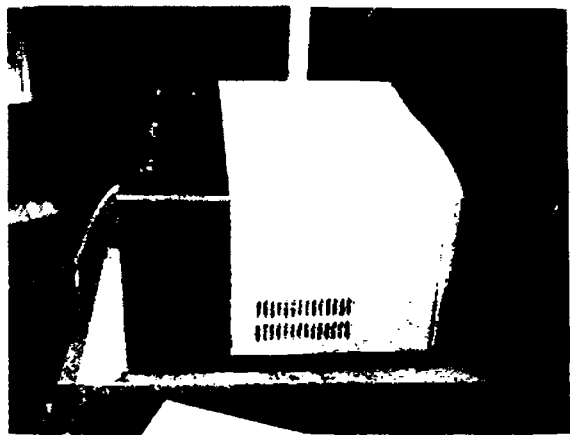
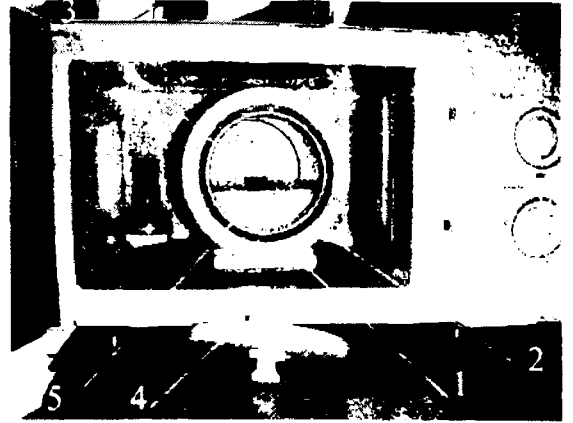


Рис. 2. Внешний вид плазменного модуля СВЧ:

1 – кварцевая колба; 2 и 3 – фторопластовые фланцы; 4 – крышка реактора; 5 – столик; 6 – магнитная система.

На рис. 2 показано свечение плазмы при работе плазменного модуля СВЧ. Возбуждение СВЧ-разряда производится путем выбора режимов работы ручками стандартной панели управления. Задержка между срабатыванием СВЧ-магнетрона и моментом возбуждения объемного разряда не превышает 3 с. Наличие магнитной системы 6 стабилизирует условия возбуждения разряда, исключает его локализацию и позволяет добиться однородного режима горения.

После возбуждения СВЧ-разряда, нагрев кварцевой подставки происходит в основном путем теплопередачи от кварцевой колбы, а нагрев стенок СВЧ-печи является незначительным. Анализ теплового баланса показывает, что более 80% мощности СВЧ-излучения поглощается в плазме СВЧ-разряда. Стабильное и равномерное горение СВЧ-разряда на кислороде во всем диа-

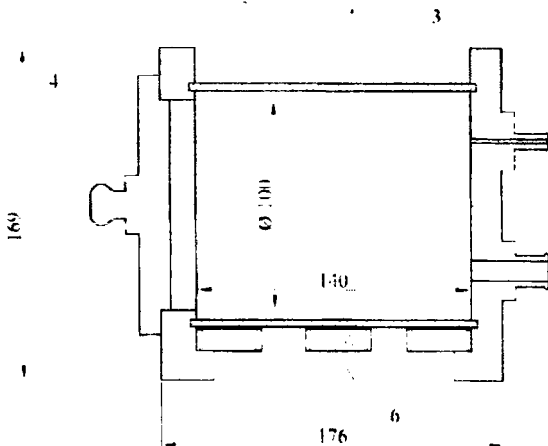


Рис. 1. Конструкция газоразрядной камеры.

пазоне рабочих давлений является перспективным для травления органических материалов.

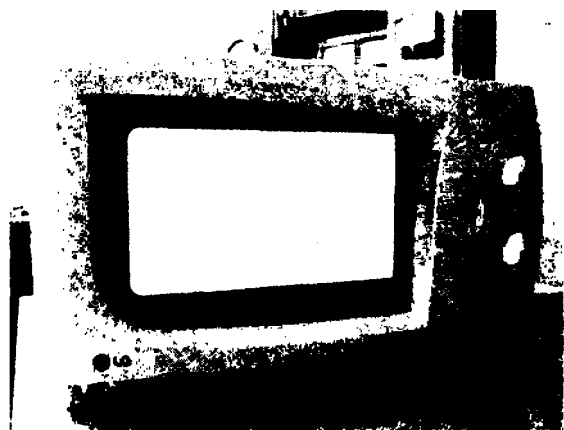


Рис. 3. Свечение плазмы при работе плазменного модуля СВЧ

Следы отпечатков пальцев удаляются с поверхности арсенид-галлиевых пластин $\varnothing 40$ мм и кремниевых пластин $\varnothing 76$ мм после 5...6 включений магнетрона длительностью 30 с каждое в течение 5 мин. Травление полиимида производится в дискретном режиме, с промежуточными остываниями до комнатной температуры (для исключения процесса графитизации) и со скоро-

стью до 80 нм/мин при неравномерности менее 20% по пластине диаметром 100 мм.

Заключение

Перечень основных применений плазменного модуля СВЧ:

1. финишная очистка электропроводящих и диэлектрических деталей сложной формы (режущих и резьбовых кромок в том числе);
2. удаление загрязнений органической природы (следов масла, химических реактивов, отпечатков пальцев) на рабочей поверхности изделий;
3. финишная обработка стеклянных и керамических изделий;
4. обработка оптически гладких поверхностей и участков.
5. стерилизационная обработка медицинских инструментов.
6. обработка поверхности полимеров и биоматериалов.

Список литературы

1. Kurt J. Lesker Company Vacuum Products Catalog. Plasma-Preen Plasma Cleaners. pos. 19-9. www.lesker.com.
2. <http://www.harrickplasma.com/>
3. А.И. Стогний, С.В. Корякин, А.В. Марченко и др. // Приборы и техника эксперимента – 2004. - №2. - С.151.

MICROWAVE PLASMA MODULE

S.V.Koriakin, A.V.Marchenko, A.V.Kostevich

Minsk Research Institute of Radiomaterials, Minsk, Belarus. e-mail: nil28@mail.ru

The technology microwave plasma module was described. It intends for surface cleaning of products, including semiconductor and dielectric products, for contaminant removal of non-visible oil films, microscopic rust or other contaminants that typically form on surfaces. MW-plasma module can be applied areas included materials science, polymer science, biomedical materials, sterilization of dental and medical implants and instruments, optical cleaning and micro-fluidics.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПУЧКОВ ИОНОВ С НИЗКИМИ ЭНЕРГИЯМИ В РАЗРЯДЕ С $E \times H$ ПОЛЯМИ

Д.А.Котов

Учреждение образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники", 220013, г. Минск, ул. П. Бровки, 6.

Тел. 375-017-239-84-14, факс 375-017-231-36-16, E-mail: solarsys@bsuir.unibel.by

Предложен механизм ступенчатой ионизации в разряде со скрещенными электрическим и магнитным полями, при напряжении ниже ионизационного потенциала рабочего газа, для формирования потоков ионов с энергиями ниже 40 эВ. Представлены выражения описывающие зависимости токов разряда и формируемого ионного пучка от параметров магнитного поля, геометрии ускорительного канала и параметров электронной эмиссии.

Введение

Различные типы источников ионов с $E \times H$ разрядом широко используются для технологических применений [1-2]. В процессах ионной обработки поверхности и синтеза тонкопленочных слоев существует ограничение по энергии интенсивных ионных потоков ниже 40 эВ, связанное с физическими возможностями существующих разрядных систем [3]. В тоже время, такие ионные потоки позволяют проводить обработку с минимальными повреждениями поверхности и формируемых слоев, обеспечивая управление их стехиометрическими, структурными и фазовыми параметрами, а соответственно и свойствами [1]. В этой связи интерес представляют разрядные системы типа торцевого холловского источника (ТХИ). Проведенные ранее исследования [3] показали, что надежная работа ТХИ определяется выбором оптимальных значений ряда физических и конструктивных параметров, и в значительной мере определяют работоспособность источника в определенных режимах. Поэтому есть необходимость в создании методик расчета параметров подобных устройств, позволяющих на начальных этапах проектирования определять их конструктивные параметры и технические характеристики.

Физические аспекты и закономерности низковольтного разряда

Особый интерес представляют токовые характеристики ионно-плазменных потоков, которые определяют такие параметры технологического процесса как вносимый импульс, заряд, соотношение ион/атом, приемлемые скорости обработки.

Ток разряда I_p определяется исходя из тока электронной эмиссии $I_{эм}$ и параметров процесса ионизации. Так как разряд в ТХИ является несамостоятельным и требует постоянной внешней инжекции электронов, то, очевидно, что исходные характеристики электронов определяются параметрами их выхода из катода. В нашем случае используется вольфрамовый накальный катод, и плотность тока вышедших в вакуум термоэлектронов определяется из уравнения Ричардсона-Дэшмена, и с учетом потенциала пучка ионов из уравнения Шоттки [4].

Важны также условия для прохождения потока электронов по ускорительному каналу ионного источника, определяется в первую очередь величиной и вектором индукции магнитного поля. Численно выразить это можно через коэффици-

ент G_e учитывающий размеры ускорительного канала $L_{ук}$, а через ларморовский радиус R_{L_e} параметры магнитного поля и энергию частиц

$$G_e = \frac{2R}{1 + \frac{2R}{L_{ук}}} \quad (1)$$

Для случая, когда $G_e = 1$ и все термоэлектроны попадают в разрядную область, можно определить минимальные величины пробойного потенциала и напряжения разряда, которые, исходя из физических ограничений, можно достичь в схеме ТХИ. Первый будет определяться наименьшим потенциалом ионизации электронным ударом атомов рабочего газа, и для аргона составит 15,68 эВ. Минимальное разрядное напряжение можно определить по максимальным значениям эффективного транспортного сечения рассеяния электронов для атомов рабочего вещества, что для аргона соответствует ~12-13 эВ, и величине энергии электронов при столкновении с которым атом аргона перейдет в метастабильное состояние ~11,5 эВ [5].

Предполагая определяющее значение конвекционного тока через сечение разрядной области, вследствие уменьшения в магнитном поле скорости поперечного дрейфа и токов смещения, отрицательно заряженных частиц, можно рассчитать плотность электронного тока в ускорительном канале источника. Плотность электронного тока определяется как

$$J_e = e n_e V_D = e n_e \mu_e E = \sigma_e E \quad (2)$$

где σ_e – проводимость электронного потока в плазме; e – заряд электрона; n_e – концентрация электронов; μ_e – подвижность электронов, которая определяется, с учетом основного процесса торможения электронов, их столкновениями с нейтральными атомами, из следующего выражения

$$\mu_e = \frac{e}{m V_m} = \frac{1,76 \cdot 10^{-18}}{V_m} = \frac{1,76 \cdot 10^{-18}}{N v_e \sigma_{tr}} \quad (3)$$

где m – масса электрона, V_m – частота столкновений электронов с нейтралами за одну секунду; N – концентрация нейтральных атомов; v_e – средняя скорость электронов в потоке; σ_{tr} – транспортное сечение атомов рабочего газа от энергии электронов, которое определяется также природой газа и является величиной справочной.

Концентрация нейтральных атомов определяется из параметров давления и температуры по основному закону газового состояния, полученному из уравнения Менделеева-Клапейрона [6].

Основное рассеяние электронов происходит на нейтральных и возбужденных атомах, причем первый механизм будет превалировать в случае анодного потенциала в несколько десятков вольт и выше, а второй должен позволить формировать разряд при напряжениях не ниже ~ 12 В. Отличительной особенностью процесса ионизации медленными электронами, с энергией ниже потенциала ионизации из основного состояния, является ступенчатая ионизация т.е. сначала происходит возбуждение атома в результате одного или нескольких актов столкновения, а потом только его ионизация. Рассмотрим возможность действия этого механизма применительно к нашей разрядной системе для случая использования в качестве рабочего вещества аргона при энергии электронов меньше ионизационного потенциала, но больше потенциала возбуждения нейтрального атома. Средний промежуток времени между двумя столкновениями Δt_e , при которых происходит обмен импульсами, определяется из выражения

$$\Delta t = \frac{V_m}{\Delta t} \quad (4)$$

Учитывая концентрацию нейтральных атомов и транспортное сечение в зависимости от энергии электронов расчет показывает, что время между актами столкновений на три порядка меньше времени пребывания атома в возбужденном метастабильном состоянии $\tau_e \ll \tau_m$ ($\tau_m > 1,3$ с) [5].

Следовательно, можно сделать вывод о превалирующем механизме ионизации в результате соударений как минимум двух электронов с атомом, через промежуточную стадию метастабильного состояния последнего. Что необходимо учитывать в расчете ионного тока при низких напряжениях разряда.

Ионный ток определяется исходя из количества актов полной ионизации в единицу времени, то есть частотой ионизации (v_i):

$$v_i = \frac{\int n(\varepsilon) d\varepsilon v \sigma_i(\varepsilon) N_a}{\int n(\varepsilon) d\varepsilon} = N_a \langle v \sigma_i \rangle = N_a k_i \quad (5)$$

где k_i – константа скорости реакции ионизации, смысл которой следует из равенства $(dn_e/dt) = k_i n N_a$; N_a – концентрация нейтральных атомов; σ_i – сечение ионизации; n_e – концентрация электронов.

При максвелловском распределении энергетического спектра электронов в выражение (5) можно подставить линейный закон сечения $\sigma_i(\varepsilon)$, справедливый при энергии электронов близкой около порога ионизации. В этом случае интегрирование дает

$$\begin{aligned} v_i &= N_a v_e C_i (I + 2kT_e) e^{-I/kT_e} = \\ &= N_a v_e \sigma_i \left(\frac{I}{kT_e} + 2 \right) e^{-I/kT_e} \end{aligned} \quad (6)$$

С учетом дополнительной ионизации возбужденных атомов можно записать

$$\begin{aligned} v_i &= N_a v_e C_i (I + 2kT_e) e^{-I/kT_e} + N_a v_e \sigma_{ia} = \\ &= N_a v_e \left(\sigma_i \left(\frac{I}{kT_e} + 2 \right) e^{-I/kT_e} + \sigma_{ia} \right) \end{aligned} \quad (7)$$

где σ_{ia} – сечение ионизации атомов из метастабильного состояния.

Необходимо еще учесть долю каждого из механизмов ионизации в общем процессе. Это можно сделать посредством введения эмпирических коэффициентов, величины которых можно определить исходя из напряжения разряда. Плотность тока положительных частиц можно представить следующим выражением:

$$J_i = en_i v_i \quad (8)$$

n_i – концентрация ионов определяется частотой ионизации, а v_i – скорость ионов потенциалом в месте его образования. Общий ток пучка можно рассчитать исходя из концентрации электронов и объема зоны интенсивной ионизации, который в предельном случае будет равен произведению рабочей площади анода и длины свободного пробега электрона. Ток разряда равен сумме тока термоэмиссии $I_{эм}$ и тока электронов образовавшихся в результате процессов ионизации I_{ei}

$$I_p = I_{эм} + I_{ei} \quad (9)$$

Заключение

Представленная методика позволяет рассчитать параметра разряда с напряжением ниже ионизационного потенциала и пучка ионов с энергиями ниже 40 эВ, в торцевых холловских источниках, исходя из характеристик электронов с термоэммитера, величины и вектора магнитной индукции в ускорительном канале. Сравнения с экспериментальными результатами, при напряжении разряда 15 В, показало расхождение менее чем на 10%.

Список литературы

1. Маишев Ю. П. // Инженерный журнал. 1999. № 6. С. 58 – 64.
2. Котов Д.А., Достанко А.П. // ИФЖ. 2003. Т. 76, №2. С. 196 – 200.
3. Кауфман Х. Р. // Аэрокосмическая техника. 1985. Том 3, № 7. С. 172 – 178.
4. Сушко А.Д. // Вакуумная электроника. М., 2004. С. 47-53.
5. Физические величины. Справочник. М., 1991. С. 422-424.
6. Карякин Н.И., Быстров К.Н., Киреев П.С. Краткий справочник по физике. М. Высшая школа, 1964. С. 121-122.

**FEATURES OF CREATION OF LOW ENERGY ION BEAM
IN DISCHARGE WITH CROSSING E×H FIELD**

Dmitry Kotov

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6, P. Brovka, Minsk, 220013, Belarus,
phone: +375-017-2-39-84-14, fax+375-017-2-31-36-16 e-mail: solarsys@bsuir.unibel.by*

Mechanism of the steps ionization in discharge with crossing electric and magnetic fields at the voltage lower than ionization potential are proposed, for the ion beams with the energy 10-40 eV creation. The expression for determine of the discharge current and current of the ion beam in depends on geometry of acceleration channel, parameters of the magnetic field and electron emission are represented. It has been established that the magnitude of magnetic field induction along acceleration channel must be lower 15 millitesla, and electron temperature no more than several electron-volt.

ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТОРЦЕВОГО ХОЛЛОВСКОГО ИСТОЧНИКА С ИНТЕГРИРОВАННЫМ НЕЙТРАЛИЗАТОРОМ

Д.А.Котов, И.В.Свадковский, С.М.Завадский, Д.А.Голосов

Учреждение образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники", 220013, г. Минск, ул. П. Бровки, 6.

Тел. 375-017-239-84-14, факс 375-017-231-36-16, E-mail: solarsys@bsuir.unibel.by

Исследованы вольтамперные характеристики торцевого холловского источника в режимах работы с интегрированным нейтрализатором в зависимости от величины магнитного поля. Изучено влияние скорости подачи рабочего газа на режимы работы устройства. Установлена возможность формирования пучков ионов с энергиями 40 – 120 эВ при токе пучка до 0,5А. Определено оптимальная величина индукции магнитного поля при токе соленоида 3 А.

Введение

Тенденция развития технологии нанесения функциональных тонкопленочных покрытий для нужд оптики, микро- и оптоэлектроники, а также машиностроения предполагают наличие возможностей оперативного управления структурой, стехиометрией и фазовым составом осаждаемых пленок посредством независимого контроля потока энергии и потока вещества, поступающих на подложку. Одним из эффективных способов формирования и оперативного управления потоками энергии является интенсивная бомбардировка поверхности низкоэнергетичными частицами. Ионы с энергиями в диапазоне 10 – 100 эВ оказывают определяющее воздействие на процессы зародышеобразования и роста тонкопленочных покрытий [1, 2], а в диапазоне 100 – 500 эВ — позволяют эффективно проводить процессы активации и очистки поверхности [1 – 4].

В этой связи представляются перспективными разработка и исследование систем, генерирующих направленные потоки низкотемпературной газоразрядной плазмы без использования в их конструкции накальных элементов. С целью выявления возможностей инициализации и поддержания низковольтного разряда в скрещенных электрическом и магнитном полях и отказа от катода-компенсатора была разработана конструкция и проведены испытания источника с интегрированным нейтрализатором [5].

Условия проведения экспериментов

Эксперименты проводились на установке ВУ-2Мп. Рабочий газ подавался в разрядную камеру нейтрализатора через электронные регуляторы расхода газа. Сечение и схема подключения торцевого холловского источника (ТХИ) с интегрированным нейтрализатором на основе разряда в скрещенных $E \times H$ полях приведена на рис. 1. Разрядная камера нейтрализатора представляет собой водоохлаждаемый трубчатый катод. Стенка между катодной и анодной разрядными полостями является электродом электронно-оптической системы, находящимся под нулевым потенциалом. Диаметр выходной апертуры 2 мм. В ускорительном канале источника располагается анод с рабочей поверхностью концентрической формы. Особенностью системы является единый источник магнитного поля - электромагнит, используемый для формирования обоих разрядов. Корпус источника является также магнитопрово-

дом. На катод нейтрализатора подается отрицательный потенциал от блока питания постоянного тока (1000 В, 5.0 А). Анод ионного источника запитывается с блока питания положительным потенциалом (250 В, 10 А).

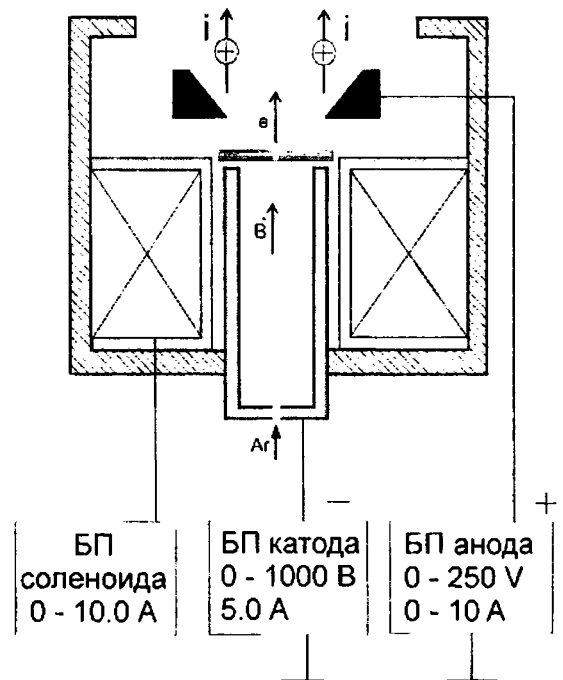


Рис. 1. Изображение схемы эксперимента.

Работа источника и нейтрализатора основаны на ионизации атомов в разряде, соответственно анодном и катодном, с холловским током в скрещенных $E \times H$ полях. Рабочий газ (Ar) подавался в квазизамкнутый объем катодной разрядной камеры нейтрализатора со скоростью 5 – 50 мл/мин, что соответствовало давлению в рабочей камере $8 \times 10^{-3} - 10^{-1}$ Па. Это позволило создать градиент давления между разрядной камерой нейтрализатора и полостью источника ионов, а также за счет формы анода, между разрядной камерой источника и объемом вакуумной камеры. Такая схема источника с интегрированным нейтрализатором предоставила возможность изучения особенностей инициации и поддержания разряда торцевого холловского источника потоком электронов непосредственно в прианодную область. Электроны генерируются в катодном разряде в отдельной полости, и инжектируются по оси сим-

метрии в разрядную область ТХИ со стороны закрытого торца устройства, вдоль линий индукции магнитного поля. Имелась также возможность соосного перемещения камеры нейтрализатора внутри ионного источника благодаря их осесимметричной конструкции.

Результаты и обсуждение

Для определения режимов функционирования системы с двухступенчатым разрядом определяющими факторами являлись: давление рабочего газа в зонах первичного и вторичного разрядов, величина и вектор магнитной индукции, условия инжекции и параметры потока электронов. Также исследования проводились с целью установления возможности функционирования низкоэнергетичного сильноточного источника без применения внешнего накального катода-компенсатора. Изучено влияние тока соленоида на вольтамперные характеристики анодного разряда в источнике ионов при работе с интегрированным нейтрализатором при натекании газа (Ar) 35 мл/мин. На рисунке 2 приведены кривые этих зависимостей.

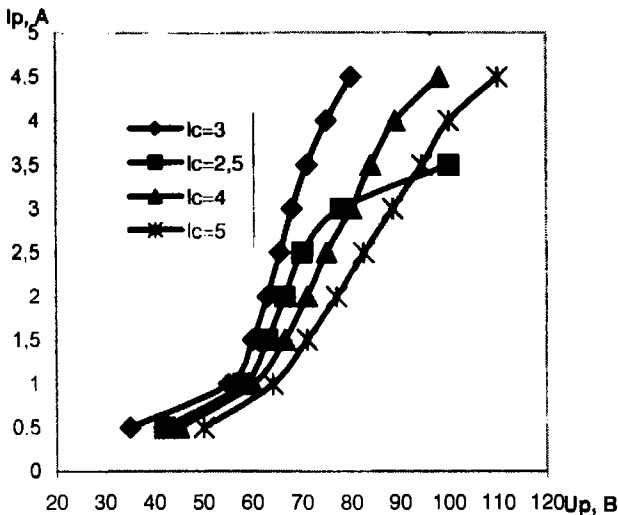


Рис. 2. ВАХ источника при работе с интегрированным нейтрализатором и различным токе соленоида.

Видно, что существует оптимальное значение магнитного поля соответствующее минимальному рабочему напряжению генерируемого разряда и соответственно энергии ионов в пучке, при токе подаваемом на соленоид 3 А. При увеличении тока наблюдается повышение разрядного напряжения. В случае подачи на электромагнит менее 3 А происходит насыщение разрядного тока при 3 - 3,5 А.

Установлено, что ток анодного разряда ограничен величиной инжектируемого тока электронов, что определяется характеристиками катодного разряда и размерами выходной апертуры. Напряжение катода нейтрализатора в ходе экспериментов изменялось от 250 до 340 В. При токе соленоида 3 А величина индукции магнитного поля внутри катода составляла 0,065 Тл, а над рабочей поверхностью анода 0,033 Тл.

Установлено, что ток разряда нейтрализатора на 0,5-1 А превышает ток разряда ТХИ. Эта разница тока уходит на промежуточный электрод-апертуру. Нужно отметить также активное взаимодействие разрядов, и как результат этого, повышение их стабильности.

На рисунке 3 представлены зависимости тока ионного пучка от тока разряда в случаях работы с термокомпенсатором и интегрированным нейтрализатором.

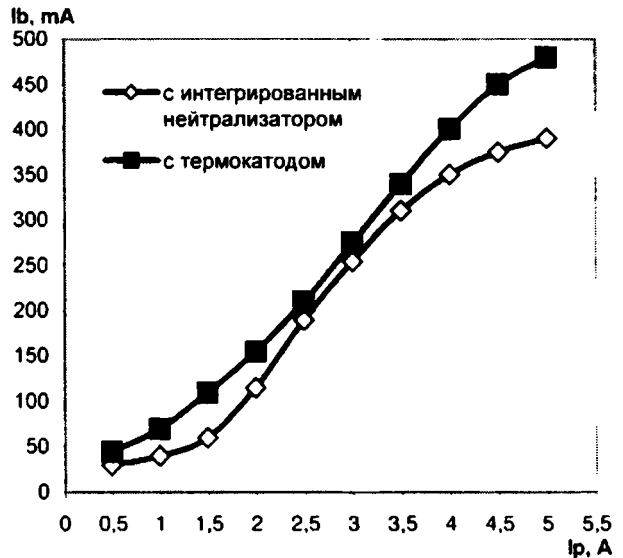


Рис. 3. Зависимость тока ионного пучка от тока разряда в торцевом холловском источнике.

Видно, что при небольшом токе разряда ток ионного пучка уступает в случае нейтрализатора, току при работе с термокомпенсатором. Это можно объяснить низким взаимодействием разрядов и небольшим положительным пространственным зарядом в разрядной области источника и пучке ионов. С увеличением тока разряда в обоих случаях наблюдается пропорциональный рост тока ионного пучка. Насыщение происходит быстрее при работе с нейтрализатором, что определяется как и в случае с ВАХ параметрами катодного разряда, и размерами апертуры. Установлена, также достаточная степень нейтрализации пучка положительных ионов за пределами разрядной зоны ТХИ.

Определен диапазон рабочих давлений в вакуумной камере ($2 \times 10^{-2} - 10^{-1}$ Па) для устойчивой работа ТХИ с интегрированным нейтрализатором. Однако оптимальным, с точки зрения формирования направленного потока является интервал $2 - 8 \times 10^{-2}$ Па.

Заключение

Проведенные исследования подтвердили целесообразность развития разрядных систем разработанной схемы для проведения процессов ионно-лучевой обработки и ассистированного нанесения покрытий, ионами низких энергий. Торцевой Холловский источник с интегрированным нейтрализатором позволил обеспечить повышение степени использования рабочего вещества, снизить потери электронного потока при

транспортировке в разрядную полость ионного источника, исключить необходимость использования накального катода-компенсатора, что повысило время межсервисного обслуживания и соответственно надежность всей технологической системы в целом.

Список литературы

1. Takagi T. // Nuclear instruments and method in physics research. - 1989. - Vol. B37/38. P.2.

2. Маишев Ю. П. // Инженерный журнал. - 1999. - № 6. - С. 58.
3. Dodson B. W. // Nuclear instruments and method in physics research. - 1991. - Vol. B59/60. - P.481.
4. Котов Д.А., Соловей А.Л. // «Молодежь в науке - 2004», Сборник трудов. Международной научная конференция молодых ученых – Мн., 2004. – Том IV. С.109.
5. Голосов Д.А., Сवादковский И.В. // Материалы международного научной школы-конференции “Тонкие пленки и наноструктуры”, М.:МИРЭА, 2004. С.148.

RESEARCH OF END-HALL ION SOURCE WITH INTEGRATED NEUTRALIZER

Dmitry Kotov, Igor Svadkovski, Sergei Zavadski, Dmitry Golosov

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6, P. Brovka, Minsk, 220013, Belarus,

phone: +375-017-2-39-84-14, fax 375-017-231-36-16, e-mail: solarsys@bsuir.unibel.by

The volt-ampere characteristics of the End-Hall ion source with integrated neutralizer depends on induction of magnetic field magnitude were researched. Feed rate of working gases on operation of the device was study. Optimal range is $2 - 8 \times 10^{-2}$ Pa. The possibility of the beam creation with ion energies 40 - 120 eV is established at a current of the beam up to 0,5A. The optimal value of induction of a magnetic field in anodic (0,033 tesla) and cathodes (0,065 tesla) discharges are defined at a current of the solenoid 3 A.

ИЗМЕРЕНИЕ РАБОЧИХ ПАРАМЕТРОВ МАГНИТОРАЗРЯДНЫХ НАСОСОВ ТИПА НМД-0,4 В ВАКУУМНОЙ СИСТЕМЕ ЭСУ-2

А.Е.Лагутин

Научно-исследовательское учреждение "Институт прикладных физических проблем им. А.Н.Свеченко" Белгосуниверситета, ул. Курчатова 7, 220064 Минск, Беларусь
тел.: + 375-17-2126812; e-mail: Lagutin@bsu.by

Представлены результаты измерений быстроты действия и коэффициента захвата магниторазрядных насосов вакуумной системы ускорителя ЭСУ-2. Проведена градуировка давления по току разрядных насосов.

Введение

Высоковакуумное оборудование является неотъемлемой частью различных установок для исследования фундаментальных физических явлений и выполнения разнообразных технологических процессов.

Существенной частью в конструкции вакуумной системы электростатического ускорителя ЭСУ-2 является тракт транспортировки ионного пучка. Для надежной работы установки необходимо иметь как можно более высокий вакуум (по меньшей мере 10^{-4} Па). От качества вакуума зависит также и загрязнение образцов. При изучении свойств поверхности твердых тел, охарактеризованной на атомном уровне, состав поверхности в течение эксперимента должен оставаться в основном постоянным. Это означает, что скорость подвода реагирующих частиц из окружающей поверхности газовой фазы должна быть невысока и составлять не более нескольких процентов монослоя [1].

Предельное давление в вакуумной системе зависит от соотношения между быстротой откачки и натеканием в систему. Кроме того в процессе длительной эксплуатации ускорителя наблюдается эффект постепенного загрязнения ионпровода в основном вследствие адсорбции газов на поверхности, что требует периодической очистки всего ускорительного тракта методом «отжига» как вакуумной системы, так и самих насосов.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование характеристик насосов, знание которых поможет эффективной эксплуатации вакуумной системы ускорителя и лучше определению её параметров.

Экспериментальные результаты

Установленные в тракте транспортировки ионного пучка ЭСУ-2 насосы НМД-0,4 предназначены для получения высокого вакуума при безмасляной откачке газов и газовых смесей. Принцип работы насоса заключается в поглощении газа материалом катода (титан) разрядной системы, распыляемом при высоковольтном разряде в магнитном поле.

НМД-0,4 имеет следующие достоинства: 1) большой срок службы (25000 ч. при давлении 10^{-4} Па); 2) возможность круглосуточного использования (требуется лишь электроэнергия); 3) широкий рабочий диапазон ($1 - 10^{-8}$ Па); 4) бесшумность и удобство эксплуатации; 5) не выходит из строя при аварийном попадании атмосферы в вакуумную систему; 6) высокая экономичность.

Для измерения реальных параметров в рабочих условиях проведены измерения быстроты действия насоса по воздуху в зависимости от давления на входе в насос. Измерение давления производилось ионизационным вакуумметром ВИТ-2 в разных участках тракта. Запуск НМД-0,4 и ввод в рабочий режим осуществлялся с помощью турбомолекулярного насоса 01АБ-1500-004. В дальнейшем откачка тракта ионпровода проводилась в круглосуточном режиме. В результате такой тренировки был достигнут предельный вакуум $3 \cdot 10^{-5}$ Па.

Быстрота действия измерялась во всем рабочем диапазоне давлений насоса. Измерения повторялись многократно с целью уменьшения погрешности за счет большой статистики. Быстрота действия насоса определялась по известной формуле [2]:

$$S = U(P_2/P_1 - 1) \text{ л/с,}$$

где U – пропускная способность диафрагмы по воздуху, P_2 и P_1 – значения давлений над и под диафрагмой соответственно.

Результаты измерений представлены на рис. 1.

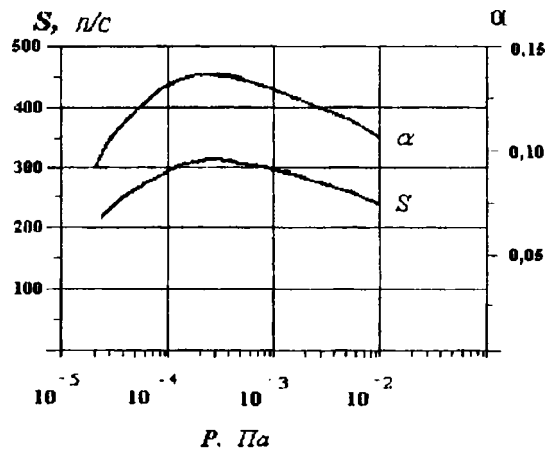


Рис. 1. Зависимость от давления P быстроты действия S и коэффициента захвата α насоса НМД-0,4

В диапазоне $5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-3}$ Па быстрота действия близка к величине 300 л/с. Указанный диапазон давлений имеет практическое значение для ЭСУ-2, поэтому полученное значение быстроты действия можно считать номинальным для вакуумной системы ускорителя.

На рис. 1 приведена также кривая изменения α - коэффициента захвата насоса. Этот параметр является более общей, чем быстрота действия, интегральной характеристикой насоса. Он нередко используется в вакуумной технике и равен отношению быстроты действия насоса к объему газа V_1 , входящего за 1 с через входное сечение насоса:

$$\alpha = S/V_1 = (R_0/R)^2 (P_2/P_1 - 1),$$

где значение $V_1 = 1/4v\pi R^2$ и $U = 1/4v\pi R_0^2$, v - среднеарифметическая скорость молекул газа, R и R_0 - радиусы входного фланца насоса и калиброванной диафрагмы соответственно.

Значение коэффициента захвата в широком диапазоне давлений не превосходит 0,13, что согласуется с данными для магниторазрядных насосов диодного типа [3].

В процессе проведения измерений фиксировалась величина разрядного тока насоса при каждом значении давления P_1 . Это осуществлялось с целью изучения возможности использования насосов НМД-0,4 в качестве измерителей давления в вакуумном тракте ионопровода. Одним из уникальных свойств магниторазрядных насосов является близкая к пропорциональной зависимость тока разряда от молекулярной концентрации откачиваемого газа или давления на входе в насос. Эта зависимость, экспериментально снятая при измерениях быстроты действия НМД-0,4 приведена на рис. 2.

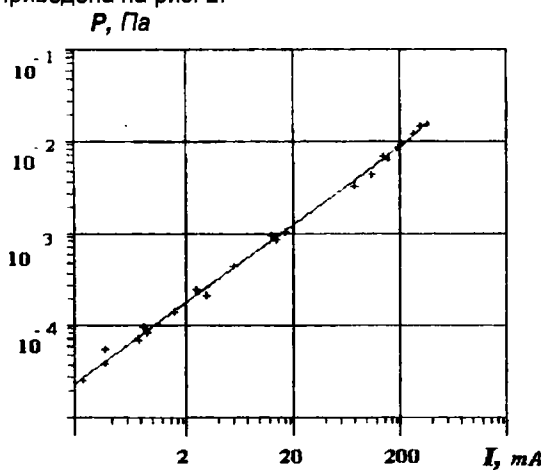


Рис. 2. Зависимость между током разряда и давлением у входа в насос

Как видно из рисунка, зависимость близка к линейной. Во всех диапазонах измеренных токов и давлений экспериментальные точки достаточно хорошо аппроксимируются линией. Прокалиброванный таким образом ток разряда НМД-0,4 мо-

жет быть использован для определения вакуума у входного фланца в насос. Аналогичная зависимость с другими числовыми коэффициентами приводится в некоторых работах [4] для зарубежных образцов магниторазрядных насосов.

Проведённую калибровку тока насоса по давлению воздуха можно использовать для оценки давления по водороду. Эти данные могут быть полезны для вакуумной камеры или тех участков ионопровода, где давление определяется в основном состоящим преимущественно из водорода потоком газовой выделенной стенок. При этом надо иметь в виду следующее. Согласно литературным источникам [5], в случае откачки водорода магниторазрядными насосами на каждый прошедший во внешней цепи электрон сорбируется несколько атомов водорода. Если понимать под словом «несколько» число порядка 3÷5, то естественно предположить, по крайней мере с 25 % - ной точностью, что для водорода количество откачиваемых атомов $\beta \sim 4$, тогда как для азота $\beta = 1$. Следовательно, при одном и том же токе насоса поток откачиваемого водорода Q должен быть в 4 раза больше, чем азота. Известно, что быстрота действия диодных насосов по водороду в широком диапазоне примерно в 2 раза превосходит быстроту действия по азоту [3]. Поэтому можно принять, что при одинаковых значениях тока разряда давление водорода $P=Q/S$ должно быть в 2 раза выше, чем для азота или для воздуха.

Ввиду того, что воздух почти на 80% состоит из азота, можно принять, что быстрота откачки по водороду в 2 раза превосходит величину, полученную при стендовых измерениях, и составляет ~ 600 л/с.

Заключение

Таким образом, результаты проведённой работы показывают, что насосы НМД-0,4 имеют достаточно удовлетворительные рабочие параметры, и подтверждают правильность выбора этих насосов не только в качестве основных средств высоковакуумной откачки, но и в качестве средств измерения давления.

Список литературы

1. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. - М., Мир, 1989. 568 с.
2. Fisher E. and Mommson H. // Vacuum. - 1967. v. 17. - № 6. - P.309.
3. Саксаганский Г.Л. Электрофизические вакуумные насосы. - М., Энергоатомиздат, 1988. 275 с.
4. Giacuzzo F. and Miertusova J. // In Proceed. of PAC'95. - 1995. - v. 3. - P.2042.
5. Грошковский Я.. Техника высокого вакуума. - М., Мир, 1975. 624 с.

MEASUREMENT OF SOME PARAMETERS SPUTTER-ION PUMPS OF TYPE NMD-0,4

A.E.Lagutin

Scientific Research Establishment "A.N. Sevchenko Institute for 'Applied Physics Problems", Belarussian State University, Kurchatov st.7, 220064 Minsk, Belarus, phone: +375-17-2126812; e-mail: Lagutin@bsu.by.

The results of measurements of pumping speed and the capture coefficient of sputter-ion pumps of vacuum system ESA-2 have been described. The results of the pressure gradation by the discharge current of the sputter-ion pumps are presented.

УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА НА УСКОРИТЕЛЕ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ

В.В.Левенец, Л.П.Батвинов, О.И.Ехичев, Н.Ф.Северин, А.И.Чумаченко, А.П.Омельник, А.А.Щур

Национальный научный центр Харьковский физико-технический институт;
Харьков, 61108, ул. Академическая, 1; E-mail: levenets@kipt.kharkov.ua

Представлен способ рентгенофлуоресцентного анализа элементного состава вещества с использованием в качестве первичного возбуждающего излучения пучков тяжелых заряженных частиц от электростатических ускорителей. Характеристическое рентгеновское излучение в исследуемом образце возбуждается рентгеновским излучением мишени-конвертора, облучаемой пучком ускоренных ионов. В отличие от традиционного подхода, подразумевающего использование в качестве мишени-конвертора вещество, содержащее изотопы в натуральной смеси, рассмотрены возможности оптимизации условий анализа надлежащим выбором изотопного состава и структуры конвертора. Для уменьшения составляющей фона, связанной с γ -излучением из ядерных реакций типа (p,n), происходящих в веществе мишени-конвертора, предлагается изготавливать ее в виде двухслойной структуры, используя в качестве нижнего слоя вещество с естественной смесью изотопов, а в качестве верхнего слоя – изотоп, имеющий наибольшую величину порога энергии реакции типа (p,n) для данного химического элемента. Показано, что при соответствующем выборе химического и изотопного состава мишени-конвертора и толщины верхнего слоя можно существенно расширить диапазон энергий частиц пучка, улучшить качественные показатели анализа. Рассмотрены практические аспекты выбора и изготовления мишеней-конверторов на основе изотопов меди, никеля, циркония и молибдена. Подобный набор конверторов позволяет осуществлять определение элементов в диапазоне до $Z=39$ по K-серии и элементов с $Z>50$ по L-серии. С использованием подобной схемы эксперимента осуществлены исследования методического плана, направленные на определение элементного состава, для серии образцов сплавов циркония, объектов окружающей среды. Использование конверторов с предложенной структурой, позволило достичь более низких пределов обнаружения определяемых элементов, повысить экспрессность и уменьшить себестоимость анализа.

Введение

Ядерно-физические методы анализа элементного состава вещества, использующие пучки заряженных частиц от электростатических ускорителей применяются для решения широкого круга аналитических задач от металлургии до медицины и экологии. Наиболее распространены методы, использующие заряженные частицы, рассеянные под задними углами, заряженные частицы и гамма-излучение из ядерных реакций, характеристическое рентгеновское излучение (х.р.и.), возбуждаемое тяжелыми ионами. Наряду с возбуждением аналитического излучения непосредственно пучками ускоренных частиц, все большее распространение получают методы анализа, использующие непрямой механизм возбуждения, в частности вторичное рентгеновское излучение, когда пучок ионов возбуждает х.р.и. в мишени конвертора, а это излучение, в свою очередь, используется для рентгенофлуоресцентного возбуждения характеристического рентгеновского излучения в анализируемом объекте [1,2]. Аналогичный, непрямой механизм возбуждения х.р.и. в анализируемом объекте, использован в представленной работе. В отличие от упомянутого выше метода с возбуждением вторичной флуоресценции характеристическим рентгеновским излучением мишени конвертора, в данном случае, рассматривается также вклад в фоновую составляющую тормозного излучения, имеющего непрерывный спектр, и гамма-излучения из ядерных реакций.

Основная часть

На рис.1 приведена схема устройства для проведения рентгенофлуоресцентного анализа.

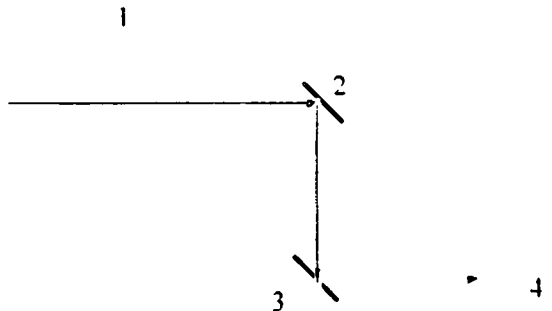


Рис.1 Устройство для проведения рентгенофлуоресцентного анализа

Устройство включает в себя ускоритель заряженных частиц - 1, мишень-конвертор - 2, держатель образца с анализируемым образцом - 3, детектор флуоресцентного излучения - 4.

В качестве материала мишени-конвертора выбирается элемент, характеристическое рентгеновское излучение которого имеет энергию, достаточную, чтобы возбудить флуоресцентное излучение определяемых в образце элементов. Устройство работает следующим образом. При облучении мишени-конвертора пучком заряженных частиц, например, протонов, возникает первичное рентгеновское излучение, которое облучает анализируемый образец, в результате чего образец испускает флуоресцентное рентгеновское излучение, регистрируемое детектором. При взаимодействии протонов с мишенью-конвертором, кроме характеристического рентгеновского, излучения мишени-конвертора, возникает тормозное излучение со сплошным спектром и γ -излучение из ядерных реакций, основной вклад в которое вносят реакции с выходом нейтронов. Соотношение между интенсивностями излучений

характеристического и фонового, в конечном итоге, определяет пределы обнаружения. При увеличении энергии протонов пропорционально возрастает интенсивность характеристического рентгеновского излучения мишени-конвертора и приблизительно пропорционально интенсивность тормозного фона. Интенсивность фона за счет вклада γ -излучения ядерных реакций при энергиях протонов ниже порога ядерных реакций с выходом нейтронов пренебрежимо мала, а при энергиях выше порога резко возрастает и начинает давать основной вклад в фоновое излучение.

В результате протекания ядерных реакций образуются γ -кванты с энергиями от десятков кэВ до нескольких МэВ, а также другие частицы. Рассеиваясь в конверторе, образце и элементах конструкции ускорителя, это первичное излучение образует непрерывный фон электромагнитного излучения, в том числе и в диапазоне характеристического рентгеновского излучения элементов К и L серии. Для различных изотопов одного и того же элемента значения энергий порога ядерной реакции с выходом нейтронов различны. Поэтому конвертор целесообразно изготовить из того изотопа, у которого значение энергии порога максимально. Для снижения стоимости мишени-конвертора ее изготавливают двухслойной. При этом толщину первого изотопного слоя выбирают такой, чтобы она была достаточна для уменьшения энергии заряженных частиц до величины, которая ниже порога ядерной реакции с выходом нейтронов для материала второго слоя. Второй слой выполняют из выбранного для мишени-конвертора элемента, причем естественного изотопного состава. Схема двухслойной мишени-конвертора приведена на рис. 2, где показан первый изотопный слой - 5 мишени-конвертора и второй слой - 6 выполненный из вещества с естественным изотопным составом.

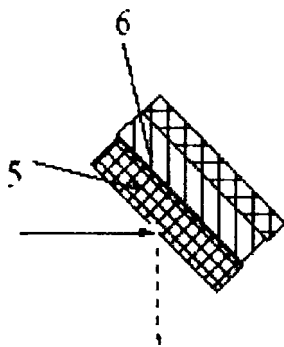


Рис.2 Структура мишени-конвертора.

Рассмотрим пример проведения анализа на ускорителе с пучком протонов при энергиях 2,3 и 4 МэВ и мишенью-конвертором, выполненным из меди (энергия K_{α} 8,05 кэВ), в естественном изотопном составе которой содержится 69,1% изотопа Cu^{63} и 30,9% изотопа Cu^{65} . Пороги реакции (p,n) для изотопов Cu^{63} и Cu^{65} равны 4,1 и 2,1 МэВ соответственно. Ясно, что для энергии протонов 2 МэВ можно использовать медь естественного

изотопного состава, а для 3 и 4 МэВ необходимо использовать изотоп Cu^{63} . Так как пробеги протонов в меди для энергий протонов 2,3 и 4 МэВ равны 19 и 55 мкм соответственно, толщина мишени-конвертора из изотопа Cu^{63} должна быть не менее 16 мкм для протонов с энергией 3 МэВ и 36 мкм для протонов с энергией 4 МэВ. Если имеющийся в распоряжении ускоритель может обеспечить более высокие энергии протонов, а величины энергии первичного рентгеновского излучения не очень критична, что справедливо для большинства практических задач, то в качестве материала мишени-конвертора можно использовать изотопы никеля: Ni^{58} и Ni^{60} , содержащиеся в естественном никеле в количестве 67,9 и 26,2% и имеющие пороги (p,n) реакций 9,3 и 6,9 МэВ.

Если для анализа требуется энергия первичного рентгеновского излучения в области 17.-18 кэВ, то из элементов Zr и Mo, энергии K_{α} -линий которых лежат в этой области, мишень-конвертор предпочтительно выполнять из изотопов Zr^{90} , Mo^{92} или Mo^{94} . Выбор изотопа для верхнего слоя конвертора аналогичен описанному выше. Толщина верхнего слоя выбирается такой, чтобы энергия протонов на выходе из него была меньше минимальной пороговой энергии реакции (p,n) для изотопов в нижнем слое, и таким образом, взаимодействие протонов с материалом нижнего слоя, аналогично взаимодействию с материалом верхнего слоя, проходило без протекания ядерных реакций. Для приведенных выше элементов мишени-конвертора толщины верхнего изотопного слоя составляют несколько десятков мкм и изменяются в зависимости от элемента и энергии протонов, а толщина нижнего слоя из материала естественного изотопного состава выбирается из соображений достижения достаточной прочности мишени-конвертора.

Перечисленный выше набор конверторов, позволяет осуществлять определение элементов в диапазоне до $Z=39$ по К-серии, и элементов $Z>50$ по L-серии. Предложенный подход был использован авторами для определения элементов группы железа, гафния, вольфрама и свинца в образцах циркониевых сплавов, экологических объектах. Использование конверторов с предложенной структурой, позволило достичь более низких пределов обнаружения определяемых элементов и повысить экспрессность анализа, уменьшить себестоимость анализа.

Заключение

Использование мишени-конвертора описанной конструкции позволяет уменьшить составляющую фона, обусловленную протеканием ядерных реакций с выходом нейтронов при высоких энергиях используемых заряженных частиц. Это обстоятельство позволяет увеличить энергию частиц пучка, и соответственно увеличить интенсивность первичной рентгеновской флуоресценции что, в свою очередь, ведет к снижению пределов обнаружения элементов в анализируемом образце и позволяет повысить производительность анализа за счет уменьшения времени набора спектра при той же чувствительности.

Список литературы

1. Jinno K., Kawasaki K., Sato M. et al. // J. Rad. Chem. – 1983. - Vol. 76. - N 1. - P.139.

2. Ехичев О.И., Левенец В.В., Северин Н.Ф., Чумаченко А.И., Щур А.А.

THE INSTALLATION FOR X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS ON ACCELERATOR OF HEAVY IONS

V. Levenets, L. Batvinov, O. Ekhichev, N. Severin, O. Chumachenko, O. Omelnik, A. Shchur
National Scientific Center Kharkiv institute of Physic and Technology; Kharkiv, 61108, Academic street, 1;
E-mail: levenets@kipt.kharkov.ua

The method of X-Ray fluorescence analysis of elemental content of a matter is present using as primary exited emission beam of heavy charged particles from electrostatic accelerators. Characteristic X-Ray emission of analyzed samples is exited by X-Ray emission of target-converter bombarded by beam of accelerated ions. It is proposed to make it as structure consisting from two layers to reduce of intensity of background consisting with γ -emission exited in nuclear reactions type (p,n) in matter of converter. The first layer must be made from isotope having the large threshold of reaction of (p,n) type among all enough abundant isotopes of given chemical element. The second layer may be made from natural mixture of isotopes. It was shown that due to appropriate selection of chemical and isotopic content of target-converter and the thickness of surface layer it is possible to extend sufficiently diapason of energies of beam, improve quantitative and qualitative features of analysis. The practical aspects are considered of selection and preparation of targets-converter on base isotopes of copper, nickel, zirconium and molybdenum. Such set of converters allows to make the determination of elements content up to atomic number, using characteristic X-Ray emission of K-series, and elements with atomic number above of 50, using X-Ray emission of L-series. Such experimental scheme was used for methodical exploration concerning of determination of elemental content number of samples of alloys of zirconium, ecological objects. The application of converters with given two-ply structure allows to acquire of more low of detection limit of elements determine, sensitize of analysis, advance its expressivities.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КВАНТОВЫХ ДИСКОВ CdSe В МАТРИЦЕ ZnSe

Е.В.Луценко¹⁾, А.Г.Войнилович^{1 2)}, А.В.Данильчик¹⁾, В.Н.Павловский¹⁾, В.З.Зубелевич¹⁾, Г.П.Яблонский¹⁾, И.С.Манак²⁾

¹⁾ Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, 220072 Минск

²⁾ Белорусский государственный университет, 220050 Минск

Представлены результаты исследования люминесцентных свойств лазерных гетероструктур Cd(Zn)Se/ZnMgSSe различной конструкции и типа активной области в виде квантовых дисков (КД) CdSe/ZnSe, излучающих в зеленом спектральном диапазоне. Показано, что использование новой конструкции лазерной гетероструктуры с несимметричным волноводом позволяет существенно увеличить эффективность оптической накачки за счет улучшения условий транспорта носителей в активную область. Показано также, что рост КД CdSe/ZnSe методом эпитаксии с повышенной миграцией атомов (ЭПМ) позволяет существенно увеличить однородность массива КД. Таким образом, исследованные гетероструктуры Cd(Zn)Se/ZnMgSSe с новой конструкцией и активной областью на основе КД CdSe, выращенной методом ЭПМ, перспективны для создания высокоэффективного низкорогового лазера зеленого диапазона спектра с оптической накачкой.

Введение

Компактные полупроводниковые лазеры, излучающие в зеленой области спектра могут найти применение в системах проекционного лазерного телевидения, лазерной печати, системах локальной оптической связи, использующих пластиковые световоды, лазерной локации и навигации, подводной связи, а также в других прикладных задачах, где требуется весь набор длин волн видимого диапазона. Наиболее вероятными кандидатами для создания промышленных лазеров зеленого свечения являются гетероструктуры на основе ZnSe. Однако до настоящего времени проблема медленной деградации этих структур в условиях инжекционной накачки не решена. Механизм медленной деградации лазерных структур на основе ZnSe объясняется прежде всего наличием точечных дефектов, диффундирующих в активную область в основном из легированной верхней p-области [1] и связанных с компенсирующими донорными центрами – атомами азота в междоузлиях, ответственных за нестабильность электрических характеристик ZnSe:N [2]. Вместе с тем, для полупроводниковых лазеров, использующих импульсную оптическую накачку и накачку электронным пучком, не требуется создание p-p перехода и омических контактов. Исследования тепловой и оптической стабильности полупроводниковых лазеров на основе ZnSe при оптической накачке показали высокую деградационную устойчивость этих устройств. Это обстоятельство позволило развить идею о гибридном устройстве, включающем “зеленый” лазер на основе ZnSe, накачиваемый излучением “фиолетового” инжекционного лазера на основе GaN. Перспективность этого устройства была продемонстрирована в работе [3], когда впервые было получено лазерное излучение на длине волны 532 нм в ZnMgSSe/ZnCdSSe лазере с активной областью в виде квантовых дисков CdSe/ZnSe при накачке излучением InGaN/GaN гетероструктуры, излучающей на длине волны 456 нм. Создание высокоэффективного лазерного InGaN/GaN – Cd(Zn)Se/ZnMgSSe конвертера требует решения ряда физических и технологических задач. В первую очередь, это оптимизация

конструкции лазерной гетероструктуры на основе ZnSe (обеспечение эффективного транспорта носителей в активную область, улучшение электронного и оптического ограничения), а также режима роста квантовых дисков (получение трехмерного квантового ограничения, уменьшение дисперсии размеров), что в совокупности приведет к снижению порога генерации и достижению высокой квантовой эффективности возбуждения.

В настоящей работе представлены результаты исследования люминесцентных свойств гетероструктур Cd(Zn)Se/ZnMgSSe с различной конструкцией и типом активной области в виде КД CdSe/ZnSe. Сравниваются интенсивность и полуширина спектров фотолюминесценции (ФЛ) при комнатной температуре при низких и высоких уровнях возбуждения. Анализируются отличия в

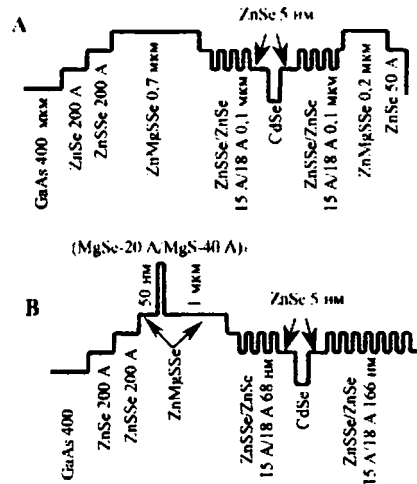


Рис. 1. Схематический профиль зоны проводимости исследуемых структур (А, В)

спектрах возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) при температуре 80 К.

Эксперимент

Гетероструктуры в системе Cd(Zn)Se/ZnMgSSe для лазеров с оптической

накачкой были выращены методом молекулярно-лучковой эпитаксии на подложках GaAs (001). Схематический профиль зоны проводимости исследуемых структур (А, В) представлен на рис. 1.

Структура А содержит нижний и верхний обкладочные слои ZnMgSSe, симметричный волновод на основе короткопериодной сверхрешетки ZnSSe/ZnSe и активную область на основе КД CdSe, помещенных в квантовую яму ZnSe. Квантовые диски образуются вследствие упругой релаксации напряжений несоответствия параметров решетки CdSe и ZnSe ($\Delta a/a \approx 7\%$). Конструкция структуры В отличается тем, что у неё отсутствует верхний обкладочный слой (в результате оптический волновод становится несимметричным), а между подложкой и нижним обкладочным слоем помещена напряженная сверхрешетка широкозонных полупроводниковых соединений ZnMgS/MgSe (стоп-слой). Этот слой препятствует утечке неравновесных носителей заряда в подложку. В отличие от структуры А в структуре В квантовые диски CdSe выращены методом ЭПМ. Ключевыми моментами в методе ЭПМ являются: использование мультициклового осаждения CdSe (<0.3 монослоя (МС) за цикл при полной номинальной толщине CdSe 2–3 МС), предоставляющего атомам Cd возможность активно перераспределяться по оставшейся свободной поверхности; длительные остановки роста (>60 с) после импульсов осаждения Cd или Se, увеличивающие время перераспределения и приводящие поверхность в равновесное состояние с меньшей свободной энергией [4]. Ожидается, что такой метод МПЭ позволит выращивать самоформировавшиеся КД с малой дисперсией размеров и увеличенным содержанием кадмия.

Для возбуждения ФЛ исследуемых структур использовалось излучение He-Cd лазера (длина волны $\lambda_{\text{возб}}=325$ нм, интенсивность $I_{\text{возб}}=0.5-20$ Вт/см²) и импульсного N₂ лазера ($\lambda_{\text{возб}}=337.1$ нм, длительность импульса $t_{\text{и}}=8$ нс, частота $\nu=10^3$ Гц, $I_{\text{возб}}=10$ кВт/см²). Для селективного возбуждения ФЛ и при измерении спектров возбуждения ФЛ использовалось излучение ксеноновой лампы.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены спектры ФЛ исследуемых структур при возбуждении излучением азотного лазера $I_{\text{возб}}=10$ кВт/см² (высокий уровень возбуждения), снятые в одинаковых условиях. В спектрах ФЛ доминируют полосы с максимумами на длинах волн 513 нм (структура А) и 508 нм (структура В), соответствующие рекомбинации электронно-дырочных пар через локализованные состояния в КД CdSe. Интенсивность этих полос на несколько порядков превышает интенсивность излучения из других слоев гетероструктур. В обеих структурах наблюдается излучение из волноводного слоя (сверхрешетка ZnSSe/ZnSe), в то время как излучение из обкладочного слоя ZnMgSSe в структуре В отсутствует. При этом интегральная интенсивность ФЛ из волноводных слоев структуры В в 3,5 раза ниже, чем в структуре А (вставка рис. 2). Интегральная интенсивность ФЛ из активного слоя структуры В почти в

два, а интенсивность в максимуме почти в два с половиной раза выше, чем у структуры А. Полуширина спектра ФЛ у модифицированной структуры в 1,35 раза уже. При высоком уровне возбуждения флуктуации электрического потенциала (связанные с флуктуацией мольного состава) в четверном соединении ZnMgSSe сглаживаются, что улучшает транспорт носителей через верхний обкладочный слой в структуре А. Поэтому наибольшее отличие в спектрах люминесценции рассматриваемых структур должно проявиться при низких уровнях возбуждения.

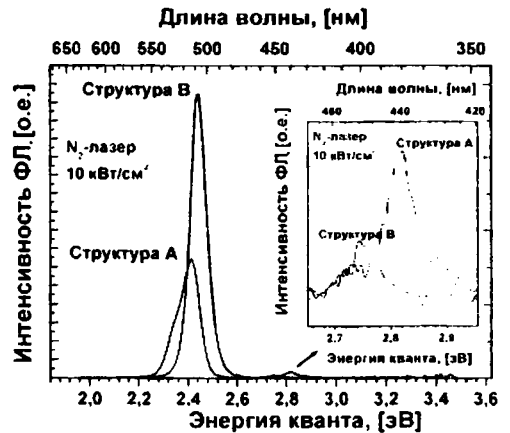


Рис. 2. Спектры фотолуминесценции структур А и В при возбуждении излучением азотного лазера $I_{\text{возб}}=10$ кВт/см². На вставке в увеличенном масштабе показана спектральная область, соответствующая излучению из волноводного слоя гетероструктур

Люминесцентные характеристики структур А и В сравнивались при накачке излучением непрерывного He-Cd лазера в интервале интенсивностей 0.2–20 Вт/см² (низкий уровень возбуждения). На рис. 3 представлены зависимости отношения интегральных интенсивностей и интенсивностей в максимуме спектра исследуемых структур от уровня накачки ($I_{\text{возб}}=0.2-20$ Вт/см²).

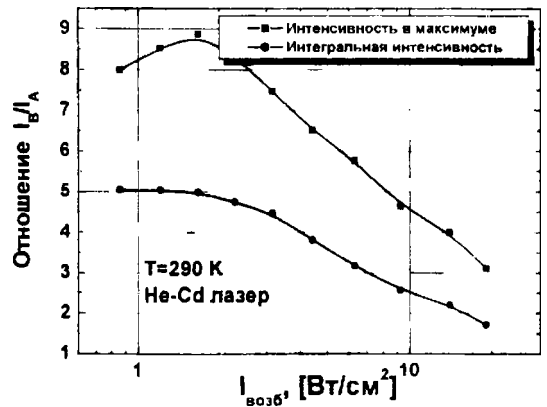


Рис. 3. Зависимости отношения интегральных интенсивностей и интенсивностей в максимуме спектра структур А и В от уровня накачки ($I_{\text{возб}}=0.2-20$ Вт/см²)

Во всем исследуемом диапазоне плотностей мощности возбуждения структура В показывает большую эффективность ФЛ (до девяти раз) и меньшую (примерно в 2 раза) полуширину спектра ФЛ по сравнению со структурой А (рис. 4).

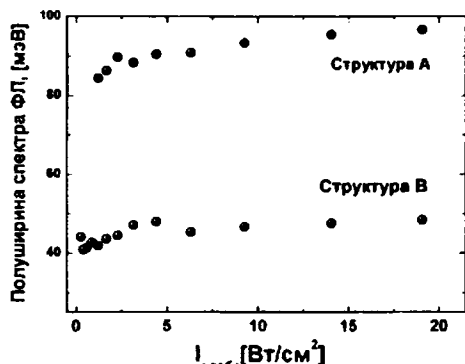


Рис. 4. Зависимость полуширины спектров ФЛ структур А и В от уровня накачки ($I_{\text{возб}}=0.2-20 \text{ Вт/см}^2$)

Для исследования эффективности возбуждения ФЛ исследуемых структур были измерены их спектры ВФЛ при температуре 80 К (рис. 5).

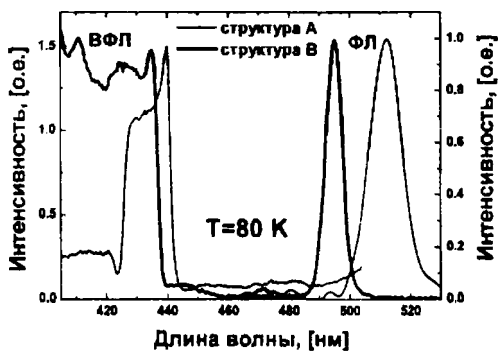


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции исследуемых структур А ($\lambda_{\text{рег}}=511 \text{ нм}$) и В ($\lambda_{\text{рег}}=495 \text{ нм}$) при $T=80 \text{ К}$ при возбуждении монохроматизированным излучением ксеноновой лампы

При измерении спектров ВФЛ длина волны регистрируемого излучения ($\lambda_{\text{рег}}$) соответствовала положению максимума спектра ФЛ. Для структуры А эффективность возбуждения достигает наибольшего значения в узкой спектральной полосе, соответствующей поглощению в сверхрешетке ZnSSe/ZnSe ($427 \text{ нм} < \lambda < 441 \text{ нм}$), а при меньших

длинах волн, соответствующих поглощению в обкладочном слое, она значительно уменьшается. В то же время для структуры В эффективность возбуждения остается практически неизменной во всей исследуемой спектральной области.

Таким образом, использование модифицированной конструкции лазерных гетероструктур позволяет существенно поднять эффективность излучательной рекомбинации за счет улучшения транспорта носителей заряда к активной области. Рост КД CdSe в матрице ZnSe методом эпитаксии с повышенной миграцией атомов приводит к существенному сужению полуширины спектра ФЛ, т.е. позволяет получить массив КД с высокой степенью однородности КД.

Заключение

В настоящей работе были исследованы люминесцентные свойства лазерных гетероструктур Cd(Zn)Se/ZnMgSSe с различной конструкцией и типом активной области в виде КД CdSe/ZnSe. Показано, что использование новой конструкции лазерной гетероструктуры с несимметричным волноводом позволяет существенно увеличить эффективность оптической накачки за счет улучшения транспорта носителей в активную область. Показано также, что рост КД методом эпитаксии с повышенной миграцией атомов позволяет существенно увеличить однородность массива КД CdSe в матрице ZnSe.

Таким образом, новая конструкция лазерной гетероструктуры Cd(Zn)Se/ZnMgSSe с активной областью на основе КД CdSe, выращенных методом ЭПМ, перспективна для создания высокоэффективного низкопорогового лазера зеленого диапазона спектра с оптической накачкой.

Работа поддержана БРФФИ (проект Ф05-082).

Список литературы

1. Albert D., Nurberger J., Hock V., et al. // Appl. Phys. Lett. – 1999. – Vol. 74. – P.1957.
2. Jmerik V.N., Sorokin S.V., Shubina T.V., et al. // Cryst. Growth. 2000. – Vol. 214/215. – P. 502.
3. Седова И.В., Сорокин С.В., Торопов А.А., и др. // ФТП. – 2004. Т. 38. – С.1135.
4. Sedova I.V., Sorokin S.V., Sitnikova A.A. et al. // Proc. 29th Int. Symp. on Compound Semiconductors. – Lausanne, 2002. – P.71.

PHOTOLUMINESCENCE OF CdSe QUANTUM DISCS IN ZnSe MATRIX

E.V.Lutsenko¹⁾, A.G.Voinilovich^{1,2)}, A.V.Danilchik¹⁾, V.N.Pavlovskii¹⁾, V.Z.Zubialevich¹⁾, P.Yablonskii¹⁾, I.S.Manak²⁾

1) Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 220072 Minsk

2) Belarusian State University, 220050 Minsk

Luminescent properties of Cd(Zn)Se/ZnMgSSe laser heterostructures of different construction with CdSe/ZnSe quantum disk (QD) active region emitting in the green spectral region have been investigated. It has been shown that a new type of laser heterostructure with asymmetrical waveguide allows to increase significantly efficiency of optical pumping due to improved carrier transport into the active region. It was shown also that QD array grown by migration enhanced epitaxy method (MEE) has a better homogeneity. Thus the investigated Cd(Zn)Se/ZnMgSSe heterostructures of new construction with CdSe QD active region are very promising for creation of high-efficiency and low-threshold optically pumped green lasers.

АНАЛИТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПОЛОЖЕНИЯ АНОДНОЙ ПЛАЗМЫ В ЭЛЕКТРОДНЫХ СИСТЕМАХ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА, ФОРМИРУЮЩИХ ПРОФИЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ПУЧКИ

И. В. Мельник

Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт",
факультет электроники, кафедра электронных приборов и устройств
Украина, Киев, 03056, пр. Победы, 37, корпус 12, тел. +380-(44)-454-95-03,
e-mail: imelnik@edd.ntu-kpi.kiev.ua

Получены аналитические соотношения, позволяющие на предварительном этапе проектирования определять положение и форму анодной плазмы в электронно-оптических системах высоковольтного тлеющего разряда (ЭОС ВТР). Полученные соотношения позволяют сделать вывод о степени влияния геометрических параметров ЭОС на положение анодной плазмы.

Введение

Газоразрядные электронные пушки находят широкое применение в различных отраслях промышленности при реализации технологических операций сварки, пайки, нанесения покрытий и отжига малогабаритных изделий. Преимуществами этих пушек является стабильность работы в условиях низкого и среднего вакуума, возможность эффективной работы в среде различных газов, включая активные, относительная простота конструкции, которая связана с отсутствием подогреваемых элементов, а также большой срок службы холодного катода [1,2].

Для моделирования электродных систем газоразрядных пушек в настоящее время используются численные методы анализа движения заряженных частиц в электрическом поле. В частности, известен подход к моделированию таких систем, основанный на методе трубок тока [3,4]. Этот метод в работе [4] был модифицирован с целью учета элементарных процессов взаимодействия частиц в межэлектродном промежутке ВТР. При использовании предложенного метода точность моделирования ЭОС во многом зависит от точности описания положения подвижной границы анодной плазмы, которая в электродных системах ВТР является источником ионов и может рассматриваться как электрод с заданным потенциалом [1,4,5]. Оценка точности моделирования ЭОС ВТР, формирующих электронные пучки с точечным фокусом, была проведена в работе [5].

Однако, кроме газоразрядных пушек, формирующих электронные пучки с точечным фокусом, широко используются в промышленности пушки ВТР, формирующие профильные электронные пучки, в частности, дисковые и трубчатые [2]. Схемы электродных систем ЭОС ВТР, формирующих профильные электронные пучки, приведены на рис. 1.

Применение в промышленности таких электронных пушек позволяет осуществлять высокопроизводительную моноимпульсную электронно-лучевую сварку и пайку деталей в крупносерийном и массовом производстве. При этом не только значительно уменьшается время сварки, но и сокращается время выведения технологического оборудования на рабочий режим за счет реали-

зации процесса сварки в низком и среднем вакууме.

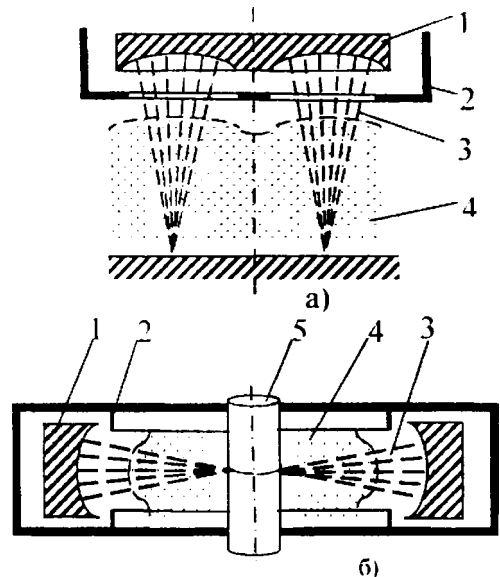


Рис. 1. Электродные системы пушек ВТР, формирующих профильные электронные пучки.

1 – катод, 2 – корпус пушки, 3 – электронный пучок, 4 – анодная плазма, 5 – обрабатываемое изделие.

Поэтому оценка положения и формы границы плазмы в ЭОС ВТР, формирующих профильные электронные пучки, представляет научный и практический интерес.

Методика определения положения границы анодной плазмы в ЭОС ВТР, формирующих профильные электронные пучки

Существует итерационный метод определения положения плазменной границы [1,3], основанный на использовании условия равновесия сил электрического поля и кинетического давления плазмы в приграничной области, которое для физических условий горения ВТР записывается в виде:

$$\frac{e_0 E_{\text{п}}^2}{2} = n_e k T_e. \quad (1)$$

где E_n – электрическое поле возле границы плазмы, n_e – концентрация электронов в плазме, T_e – их температура. Вычисления по формуле (1), с учетом необходимости расчета траекторий заряженных частиц в области катодного падения потенциала для каждой итерации плазменной границы, требуют значительных вычислительных затрат и из-за этого редко используются на практике [1]. Поэтому при инженерном подходе к моделированию ЭОС ВТР положение и форма плазменной границы определяется экспериментально из фотографий разряда, что обеспечивает высокую точность моделирования, однако требует создания обширных банков данных и графических библиотек и использования современных компьютерных технологий распознавания образов и методов прогнозирования [7]. В работе [5] было предложено на начальном этапе моделирования для оценки положения границы плазмы использовать эквивалентную одномерную модель ВТР, а затем пересчитывать полученное значение исходя из занимаемого плазмой объема с учетом реальной геометрии ЭОС. При этом положение границы плазмы для эквивалентной одномерной модели разрядного промежутка можно определить из соотношения:

$$d_{кп} = L - \frac{I_p}{Q_{e0} \left(\chi \gamma + \frac{m_i}{m_e} \right) - \frac{5 \mu_0 k T_e}{R^2 p_{a0}^2} \frac{m_i}{k T_i}}, \quad (2)$$

где I_p – ток разряда, L и R – длина и поперечный размер разрядного промежутка соответственно, p_{a0} – приведенное давление в области горения разряда, m_e и m_i – масса электрона и масса ионов газа, Q_{e0} – усредненное значение коэффициента поперечного сечения перезарядки электронов, χ – коэффициент среднего удлинения траекторий электронов в области анодной плазмы, γ – коэффициент отражения электронов от поверхности анода. Тогда объем, занимаемый плазмой, можно вычислить из соотношения:

$$V_1 = \pi R^2 d_n. \quad (3)$$

где d_n – размер области, занимаемой анодной плазмой.

При расчете объема анодной плазмы в ЭОС ВТР, формирующих профильные электронные пучки, нужно исходить из того, что рассматриваемые электродные системы обладают цилиндрической симметрией. Тогда для вычисления объема, занимаемого плазмой, можно использовать известное соотношение для вычисления объема фигуры вращения [8]:

$$V_n = \int_a^b r^2(z) dx, \quad (4)$$

где $r(z)$ – аналитическая функция, описывающая геометрию границы плазмы, a и b – пределы интегрирования. Расчет положения границы плазмы производится также исходя из соответствия площади ее эмиссионной поверхности геометрическим параметрам эквивалентной модели разряда, при этом в ЭОС, обладающих цилиндрической симметрией, площадь поверхности границы

анодной плазмы также можно определить как площадь поверхности вращения [9]:

$$S_n = \int_a^b r(z) \sqrt{1 + (r'(z))^2} dz. \quad (5)$$

Аналитические соотношения, описывающие положение границы плазмы в ЭОС ВТР, формирующих профильные электронные пучки

Моделирование положения и формы плазменной границы для ЭОС ВТР, приведенных на рис. 1, проводилось для максимальных токов разряда, когда, в соответствии с экспериментальными данными, граница плазмы параллельна поверхности катода. Для этого случая геометрические параметры моделируемых ЭОС приведены на рис. 2. Тогда функция $r(z)$, используемая в соотношениях (4,5), для ЭОС, геометрия которой приведена на рис. 2, а, переписывается в виде:

$$r(z) = k_2 + z^2 + 2k \left(\frac{d_n R_k}{R_k - h_k} \right)^2 - z^2, \\ h_k = R_k - R_k^2 - r_k^2; \quad R_k = \frac{d_n R_k}{R_k - h_k}. \quad (6)$$

$$k = r_d - \frac{d_n R_k}{(R_k - h_k)^2} \frac{R_k^2 - R_k h_k}{R_k - h_k}, \quad k_2 = k^2 - R_n^2.$$

Для геометрии ЭОС, приведенной на рис. 2, б, выражения для площади эмиссионной поверхности и объема анодной плазмы будут иметь вид:

$$S_n = 4\pi \int_0^{r_k} \left(r_n^2 - z^2 + \frac{d_n R_k}{R_k - h_k} \right) \sqrt{1 - \frac{z^2}{r_n^2 - z^2}} dz, \\ V_n = \pi (r_n^2 - r_d^2) r_k + \pi k \left(\frac{d_n (R_k - h_k)}{R_k} \right)^2 \left(d_n^2 - r_k^2 + \right. \\ \left. + \frac{2d_n^2 (R_k - h_k)}{r_k R_k} \left(1 - \arccos \left(\frac{r_k}{2d_n} \right) \right) - \frac{d_n (R_k - h_k)}{R_k} \left(d_n^2 - h^2 \right) \right) \quad (7)$$

Выводы

Соотношения (6,7), характеризующие положение анодной плазмы для разных геометрических параметров ЭОС и режимов разряда, позволяют на начальном этапе проектирования ЭОС ВТР, формирующих профильные электронные пучки, оценить их электронно-оптические свойства. Полученные значения параметра d_n , характеризующего положение и форму границы анодной плазмы, можно использовать в качестве начального приближения для более точных теоретических оценок. Знание занимаемого плазмой объема и площади эмиссионной поверхности могут быть также полезны при изучении физики ВТР, например для оценки степени ионизации, электронной и ионной температуры, плотности плазмы, и ряда других физических параметров.

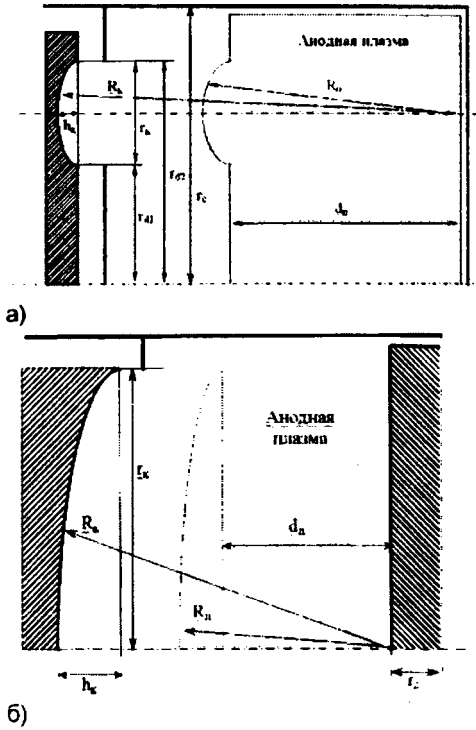


Рис. 2. Геометрические параметры ЭОС ВТР, формирующий трубчатый электронный пучок. R_k – радиус сферы катода, r_c – продольный размер электродной системы, r_k – радиальный размер тороидальной эмиссионной поверхности катода, r_{d1} – внутренний радиус диафрагмы, r_{d2} – внешний радиус диафрагмы, d_a – высота анодной плазмы, R_n – радиус тороидальной части поверхности границы плазмы, r_d – радиус обрабатываемого изделия.

Список литературы

1. Плазменные процессы в технологических электронных пушках. / Завьялов М.А., Крейнделъ Ю.Е., Новиков А.А., Шантурин Л.П. - М.: Энергоатомиздат, 1989. 256 с.
2. Мельник В.И., Мельник И.В. // Вестник Полоцкого Государственного Университета. Серия С: фундаментальные науки. - 2004. - Вып. 4. - С.50.
3. Ильин В.П. Численные методы решения задач электрофизики. - М.: Наука, 1987. 334 с.
4. Denbnovetsky S.V., Felba J., Melnik V.I., Melnik I.V. // Applied Surface Science, - 1997. - № 111. - P.288.
5. Мельник И.В. // Электроника и связь. - 2000. - № 8. т.1. - С.107.
6. Денбновецкий С.В., Мельник И.В. // Электроника и связь. - 1997. - № 2. ч.1. - Киев, 1997. - С.133.
7. Мельник В.И., Мельник И.В. // Пятый Всероссийский семинар «Проблемы теоретической и прикладной электронной оптики», Москва, Россия, 2001. - С.69.
8. Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов. / Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. М.: Наука, 1981. - 720 с.

ANALYTICAL ANALYZE OF ANODE PLASMA POSITION IN THE HIGH VOLTAGE GLOW DISCHARGE ELECTRODES' SYSTEMS FOR FORMING OF PROFILE ELECTRON BEAMS

I.V.Melnyk

National Technical University of Ukraine "KPI", Electronic Devices Dept.

Analytical equations which allow to define the form and position of anode plasma boundary in the high voltage glow discharge electron-optical systems have been obtained. This equations are allow to make some conclusions about level of influence of geometrical parameters of electron-optical systems to anode plasma position.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ДЕТАЛЕЙ ИЗ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ СИЛЬНОТОЧНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПУЧКОВ

А.С.Новиков¹⁾, А.Г.Пайкин¹⁾, А.Ф.Львов¹⁾, В.А.Шулов¹⁾, В.И.Энгелько²⁾,
Д.В.Овчинников²⁾, К.И.Ткаченко²⁾

¹⁾ ММП имени В.В. Чернышева, 123362 Москва, А-80, ГСП-7, Вишневая ул. 7, Россия, Тел.: (7-095) 4914988, Факс: (7-095) 491565, E-mail: shulovva@mail.ru

²⁾ НИИ электро-физической аппаратуры имени Д.В. Ефремова, 189631, Санкт-Петербург, Металлострой, дорога на Металлострой 1, Россия; Тел.: (7-812) 4627845, Факс: (7-812)4639812, E-mail: engelko@niiefa.spb.ru

Проанализированы экспериментальные данные о влиянии режимов облучения сильноточными импульсными электронными пучками на физико-химическое состояние поверхностных слоев и эксплуатационные свойства лопаток ГТД из жаропрочных никелевых сплавов (ЖС6У и ЖС26НК) с жаростойким покрытием NiCrAlY. Рассмотрены механизмы изменения свойств лопаток и модельных образцов в результате электронно-лучевой обработки, реализованной на ускорителе ГЕЗА-1. Показано, что облучение сильноточными импульсными электронными пучками по оптимальным режимам, а также финишная термическая обработка обеспечивают кардинальное повышение усталостных и коррозионных свойств этих, наиболее ответственных деталей ГТД.

Введение

Разработка и внедрение новых технологий для повышения долговечности и надежности эксплуатации лопаток турбины ГТД является одной из важнейших проблем авиационного двигателестроения [1]. Это обусловлено тем, что, чаще всего, именно турбинные лопатки, изготавливаемые из жаропрочных никелевых сплавов, будучи наиболее нагруженными компонентами двигателя, определяют ресурс и надежность эксплуатации всего изделия. Ионно-лучевая и электронно-лучевая обработки могут быть отнесены к наиболее прогрессивным методам модификации поверхности различных деталей. Использование обработки широко-апертурными ионными и электронными пучками создает возможности реализовать легирование тонких поверхностных слоев, проводить аморфизацию, модифицировать фазовый состав и структуру приповерхностных областей, изменять поверхностную шероховатость, переплавлять материал в поверхностных слоях, удалять этот материал за счет испарения, сублимации, абляции и плазмообразования.

В данной статье анализируется влияние только одного типа лучевой обработки на свойства лопаток из жаропрочных никелевых сплавов с защитными покрытиями системы NiCrAlY - обработка сильноточными электронными пучками (СИЭП) микросекундной длительности.

Материалы, оборудование и методики исследования

Обработка мишеней СИЭП была реализована в ускорителе "Геца-1". Этот ускоритель, в отличие от разработанных ранее установок, позволяет достичь больших значений энергии и длительности импульса при существенном увеличении расстояния от мишени до анода: энергия электронов - 40-150 кэВ; длительность импульса - 5-40 нс; плотность энергии в пучке - 1-50 Дж/см²; площадь поперечного сечения пучка - 30-80 см²; неоднородность плотности по сечению пучка - 5-10 %;

КПД передачи запасенной в накопителе энергии в энергию пучка - 45 - 50 %. В качестве объектов исследования в настоящей работе использовались образцы и лопатки турбины из сплавов ЖС6У и ЖС26НК. Образцы и лопатки исследовались методами: электронной Оже-спектроскопии (ЭОС), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеноструктурного анализа (РСА) и оптической металлографии в поляризованном свете. Усталостные испытания образцов и лопаток проводились на воздухе при температуре 25 °С и при температуре эксплуатации (950 °С) при высокочастотном (3000 Гц) нагружении. После завершения испытаний проводился фрактографический анализ поверхностей усталостных изломов исходных и облученных образцов (СЭМ). Испытания на жаростойкость проводились на образцах-свидетелях, помещенных в муфельную печь и выдерживаемых при температуре 950 °С (ЖС26НК с 50-микронным покрытием СДП-2, полученным вакуумно-дуговым методом на установке МАП-1) в течение 500 часов на воздухе. Сопротивление окислению определялось по изменению массы образцов ($\Delta m/S_e$, мг/мм²) при различных временах термоэкспозиции: 100, 200, 300, 400 и 500 часов.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Хорошо известно [2-4], что главным технологическим параметром при проведении процесса облучения СИЭП является плотность энергии (w) в импульсе. С ростом плотности энергии в приповерхностных слоях мишеней из жаропрочных никелевых сплавов протекают следующие процессы [2-4]: испарение органических примесных компонентов, испарение и плавление материала поверхностного слоя, кратерообразование и трещинообразование, плазмообразование и абляция. Эти процессы определяют физико-химическое состояние материала в поверхностном слое облучаемых мишеней, что приводит, конечном сче-

те, к модификации их свойств. Влияние режимов облучения на физико-химическое состояние поверхностных слоев лопаток и образцов из жаропрочных никелевых сплавов проиллюстрировано в работах [2-5], на Рис. 1 и в таблице.

Таблица

Влияние плотности энергии в импульсе на шероховатость поверхности и микротвердость NiCrAlY вакуумно-плазменного покрытия, осажденного на поверхности турбинных лопаток из жаропрочного сплава ЖС26НК.

Режимы		Шероховатость	Микротвердость
w, Дж·см ⁻²	n, имп	R _a , мкм, ±0.05	H _μ , ед. HV, p=2 Н
-	-	2.12	420-490
26	5	1.14	440-520
26	10	1.03	460-510
42	5	0.36	480-490
42	10	0.32	470-480
55	5	0.99	390-530
55	10	1.12	380-520



а

b

c

d

Рис. 1. Влияние плотности энергии на топографию поверхности NiCrAlY вакуумно-плазменных покрытий, осажденных на поверхности турбинных лопаток из сплава ЖС26НК: а – исходное состояние; b, c, d, – состояние после облучения w=24, 36, 42 Дж·см⁻².

Результаты представленные в [2-7] и в данной публикации позволяют сделать заключение о том, что оптимальные режимы облучения образцов и лопаток из жаропрочных никелевых сплавов с покрытиями системы NiCrAlY могут быть достигнуты при плотности энергии w=40-42 Дж·см⁻², когда не протекает явление кратерообразования, сохраняется упрочняющая γ'-фаза, а в поверхностном слое покрытия увеличивается содержание электронной β-фазы на основе NiAl. Кроме того, при реализации этого режима облучения снижается шероховатость поверхности от 2.01-2.12 до 0.32-0.61 мкм.

Результаты усталостных испытаний показали, что при оптимальных режимах облучения и финишной термообработки предел выносливости образцов и лопаток из сплавов ЖС6У и ЖС26НК с покрытием NiCrAlY может быть повышен на 10-20%. Более того, эти данные, с точки зрения улучшения усталостных свойств, свидетельствуют о высокой эффективности электронно-лучевой обработки турбинных лопаток только после проведения финишного отжига. Вакуумный отжиг (P_{ост}<10⁻⁵ мм.рт.ст.) облученных СИЭП образцов и лопаток из сплавов ЖС6У и ЖС26НК приводит к улучшению усталостных свойств, если продолжительность термообработки составляет 2 часа, а температура термоэкспозиции достигает рабочей температуры. Результаты испытаний на жаростойкость представлены на рис. 2. Полученные данные позволяют заключить, что электронно-лучевая обработка при w=40-42 Дж·см⁻² и финишная термообработка обеспечивают повышение жаростойкости при 950 С в 3 раза. В то же время облучение с низкими плотностями энергии и отсутствие отжига могут привести даже к снижению жаростойкости. Последнее связано с коррозионным растрескиванием, протекающим в покрытии при высокой температуре. Облучение при 40-42 Дж·см⁻² и финишный отжиг приводят к образованию стабильной структуры с оптимальным содержанием β-NiAl-фазы. Именно образование β-NiAl фазы в облученных образцах объясняет повышение жаростойкости. Кроме того, обработка СИЭП позволяет частично, а в некоторых случаях и полностью, избавиться от основного недостатка вакуумно-плазменной технологии нанесения защитных покрытий, используемой в авиационной промышленности: наличие капельной фракции в плазме. Именно наличие капельной фракции в плазме в процессе осаждения приводит к снижению адгезии покрытия и формированию относительно высокой пористости, что является основной причиной его деградации и преждевременного разрушения. Многократная перекристаллизация материала покрытия толщиной 20-30 мкм обеспечивает получение беспористого поверхностного слоя, а формируемые в процессе плавления и кристаллизации термические напряжения могут приводить к отслаиванию покрытия, если система подложка-покрытие обладала до

облучения низкой адгезией. Таким образом, обработка СИЭП может выступать, не только как эффективный инструмент для модификации поверхности лопаток турбины с защитными покрытиями, но и в качестве метода контроля качества адгезии покрытия к подложке.

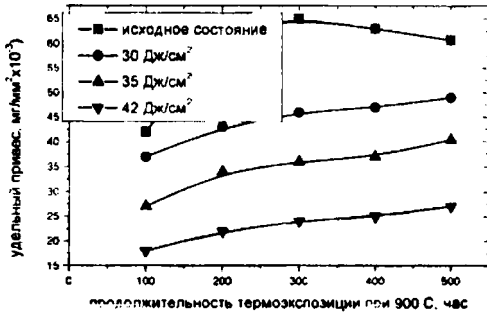


Рис. 2. Кинетические кривые окисления образцов из сплава ЖС26НК, подвергнутых электронно-лучевой обработке и вакуумному отжигу при 950 °C в течение 2 часов.

Заключение

По результатам проведенных исследований разработан технологический процесс электронно-лучевой модификации поверхности лопаток ГТД из жаропрочного сплава ЖС26НК с защитным вакуумно-плазменным покрытием NiCrAlY. К настоящему времени, в соответствии с разработанным технологическим процессом, подготовлен комплект лопаток из 50 единиц, который согласно паспорту опыта, будет испытан в составе техно-

логической машины. Внешний вид этих лопаток приведен на рис. 3.

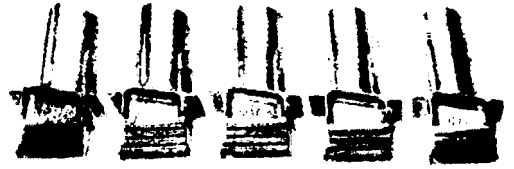


Рис. 3. Внешний вид лопаток из сплава ЖС26НК с 50-микронным покрытием NiCrAlY после облучения СИЭП ($E=115-120$ кэВ, $w=42$ Дж/см², $\tau=25$ мкс, $p=4$ имп), подготовленных к испытаниям на технологическом двигателе.

Список литературы

1. Prospective survey of surface hardening technologies. - CETIM, Senlis, 16 October 2001. - 28 p.
2. Engelko V., Muller G., Yatsenko // J. Vacuum. - 2001. - v. 62. - p.211
3. Пайкин А.Г., Белов А.Б., Энгелько В.И. и др. // Конверсия в машиностроении. - 2004. - №6. - с.59.
4. Пайкин А.Г., Белов А.Б., Энгелько В.И. и др. // Физика и химия обработки материалов. - 2005. - №2. - с.32.
5. Пайкин А.Г., Шулов В.А., Белов А.Б. и др. // Сб. трудов ЦИАМ - 2004. - №11. - с.22.
6. Новиков А.С., Пайкин А.Г., Белов А.Б. и др. // Проблемы машиностроения и автоматизации. - 2004. - №4. - с.81.
7. Пайкин А.Г., Белов А.Б., Петухов А.Н. и др. // Конверсия в машиностроении. - 2005. - №1-2. - с.39.

SURFACE ENGINEERING TECHNOLOGIES OF REFRACTORY NICKEL - BASE ALLOY COMPONENTS WITH INTENSE PULSED ELECTRON BEAMS

A.S.Novikov¹⁾, A.G.Paykin¹⁾, A.F.Lvov¹⁾, V.A.Shulov¹⁾, V.I.Engelko²⁾, D.V.Ofchinnikov²⁾, K.I.Tkachenko²⁾

¹⁾Chernyshev Machine Building Enterprise, 7 Vishnevaya Street, A-80, GSP-3, Moscow 123362, Russia, Tel.: (095) 4914988, Fax: (095) 4915652, E-mail: shulovva@mail.ru

²⁾Efremov Institute of Electro-physical Apparatus, 1 Sovietsky Avenue, Metallostroy, St. Petersburg 189631, Russia; Tel.: (812) 4627845, Fax:(812)4639812, E-mail: engelko@niiefa.spb.ru

The present paper reviews the results of investigations dedicated by the application of intense pulsed electron beams for surface processing of compressor and turbine blades of aircraft engines. The high energy density ($w=1-50$ J/cm²) of these short-pulsed ($\tau=1-20$ μ s) beams (with a diameter of $d=6-10$ cm and an energy of $E=100-150$ keV) exhibits a good prospect of their introduction into aircraft engine building for surface smoothing and strengthening of compressor and turbine blades from titanium and nickel alloys.

МЕХАНИЗМЫ ИЗМЕНЕНИЯ УСТАЛОСТНОЙ ПРОЧНОСТИ ДЕТАЛЕЙ ИЗ ЖАРОПРОЧНЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ СИЛЬНОТОЧНЫМИ ИМПУЛЬСНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ

А.Г.Пайкин¹⁾, А.Ф.Львов¹⁾, В.А.Шулов¹⁾, В.И. Энгелько²⁾, В.И. Царев³⁾

¹⁾ ММП имени В.В. Чернышова, 123362 Москва, А-80, ГСП-7, Вишневая ул. 7, Россия, Тел.: (095) 4914988, Факс: (095) 491565 E-mail: shulovva@mail. ru

²⁾ НИИ электро-физической аппаратуры имени Д.В. Ефремова, 189631, Санкт-Петербург, Металлострой, дорога на Металлострой 1, Россия; Тел.: (812) 4627845, Факс: (812)4639812, E-mail: engelko@niiefa.spb. ru

³⁾ ТМКБ «Союз», 123362 Москва, А-80, ГСП-7, Вишневая ул. 7, Россия, Тел.: (095) 4914988, Факс: (095) 491565, E-mail: shulovva@mail. ru

Проанализированы экспериментальные данные о влиянии режимов облучения сильноточными импульсными электронными пучками на физико-химическое состояние поверхностных слоев и усталостные свойства лопаток ГТД из жаропрочных α - β -титановых сплавов. Рассмотрены механизмы изменения усталостной прочности лопаток и модельных образцов в результате электронно-лучевой обработки, реализованной на ускорителе ГЕЗА-1. Показано, что облучение сильноточными импульсными электронными пучками по оптимальным режимам, а также финишная термическая или термомеханическая обработки обеспечивают кардинальное повышение усталостных свойств этих, наиболее ответственных деталей ГТД.

Введение

Повышение требований к эксплуатационным характеристикам, экономичности и надежности газотурбинных двигателей (ГТД), что обусловлено необходимостью увеличения ресурса, создает большие сложности при выборе материалов и разработке технологических процессов изготовления из них наиболее нагруженных деталей вентилятора и компрессора ГТД (лопатки и диски). Решить данную проблему можно только с использованием комплексного подхода, включающего с себя разработку новых материалов, улучшение уже применяемых сплавов, развитие методов изготовления заготовок из них и способов модифицирования поверхности деталей. Среди всех материалов авиационной техники особое место занимают титановые сплавы, которые являются одними из основных конструкционных материалов в отрасли. Для деталей, изготовленных из псевдо- α и α - β -титановых жаропрочных сплавов, характерна совокупность высоких прочностных и коррозионных свойств при относительно низкой плотности и хорошей обрабатываемости. Перспективным представляется разработка новых β - и, особенно, γ -титановых сплавов, причем последние могут почти полностью заменить в авиационном двигателестроении жаропрочные стали и даже никелевые сплавы.

Общая же тенденция в авиационном двигателестроении остается неизменной на протяжении последних 20 лет. На первом месте находятся проблемы снижения затрат на производство и эксплуатацию двигателей при снижении их веса и повышении рабочих характеристик на базе уже созданных материалов при максимально возможном увеличении эффективности использования этих материалов для изготовления наиболее нагруженных компонентов ГТД. Среди наиболее известных методов инженерии поверхности деталей ГТД, таких как, химико-термическая обработка, детонационное упрочнение, плазменное нанесение покрытий, вакуумно-плазменная техноло-

гия высоких энергий, лазерная обработка, обработка поверхности пучками заряженных частиц занимает особое место. Это обусловлено возможностью модифицировать поверхностные слои без изменения физико-химического состояния материалов в объеме детали, причем методика модификации материала в поверхностных слоях толщиной от нескольких нанометров до нескольких десятков микрометров происходит в результате взаимодействия высоко-энергетических ионов и электронов с мишенью на уровне элементарных частиц, что позволяет конструировать уникальное состояние материала на нанометровом уровне. Эффективность использования ионной имплантации, обработки мощными ионными импульсными пучками и сильноточными импульсными электронными пучками (СИЭП) уже была доказана результатами работ [1-4] для деталей авиационной техники из титановых сплавов. Большой научный интерес и практическую значимость для модификации поверхности деталей авиационной техники представляют ускорители СИЭП, разработанные в НИИЭФА имени Д.В. Ефремова, «ГЕСА-1» и «ГЕСА-2», которые характеризуются низкой неоднородностью распределения плотности энергии по сечению пучка (менее 10 %) и высокой воспроизводимостью величин средних плотностей энергии от импульса к импульсу. Толщины модифицированных поверхностных слоев при использовании ускорителей «ГЕСА-1» и «ГЕСА-2» достигают 20-30 мкм.

В этой связи, целью настоящей публикации являлась разработка основ технологических процессов электронно-лучевой модификации поверхности лопаток компрессора ГТД из жаропрочных α - β -титановых сплавов, что обеспечит кардинальное повышение уровня служебных свойств этих деталей.

Материалы, оборудование и методики исследования

В качестве объектов исследования в настоящей работе использовались образцы и лопатки компрессора из сплавов BT6 (Ti6Al4V), BT8 и BT9. Образцы и лопатки облучались на ускорителе «GESA-1» и исследовались методами: электронной Оже-спектроскопии (ЭОС), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеноструктурного анализа (РСА) и оптической металлографии в поляризованном свете. Усталостные испытания образцов, моделирующих лопатки компрессора из титановых сплавов, проводились на воздухе при температуре эксплуатации (450 °С) при высокочастотном (3000 Гц) нагружении. После завершения испытаний проводился фрактографический анализ поверхностей усталостных изломов исходных и облученных образцов (СЭМ).

Экспериментальные данные и их обсуждение

Результаты усталостных испытаний, выполненных при комнатной и рабочих 450 °С температурах (рис. 1 и таблице) на модельных образцах и лопатках из $\alpha+\beta$ - титановых сплавов BT6, BT8 и BT9, свидетельствуют о возможности посредством облучения СИЭП и финишных термической или термомеханической обработок по оптимальным режимам повысить предел выносливости на базе 2×10^7 циклов на 20-40 % [1-4]. Эти данные еще раз доказывают высокую эффективность применения СИЭП в качестве инструмента для поверхностной обработки деталей из $\alpha+\beta$ -титановых сплавов. С целью определения механизмов изменения усталостных свойств в результате электронно-лучевой обработки, были выполнены фрактографические исследования поверхностей изломов исходных и облученных образцов и лопаток [4]. Было установлено, что очаги разрушения в исходных образцах, подвергнутых циклическому нагружению, были локализованы непосредственно на поверхности (в окрестности кромок, дефектов механической обработки, выхода границ зерен на поверхность). В то же время для образцов, облученных СИЭП и отожженных при оптимальных режимах, характерно значительное увеличение числа циклов до разрушения, причем очаги разрушения, в этом случае, располагались в подповерхностном слое на глубинах от 1 до 50 мкм. Те же мишени, которые после облучения и отжига отстояли до разрушения максимальное число циклов, имели многоочаговый характер разрушения при расположении очагов на различных глубинах от 6 до 50 мкм. На усталостных изломах проявляются на расстоянии 400-500 мкм от очага разрушения усталостные бороздки, шаг которых увеличивается с ростом трещины. Отличий же в величинах шага усталостных бороздок для исходных и облученных образцов отмечено не было. Последнее свидетельствует о том, положительный эффект от обработки СИЭП в режиме плавления ($w=18-20$ Дж/см²), с точки зрения повышения циклической долговечности, обусловлен сменной механизмом зарождения усталостной трещины, а не умень-

шением скорости ее роста. Если же плотность энергии в импульсе заметно превышала 18-20 Дж/см², то предел выносливости мишеней из титановых сплавов BT8 и BT9 существенно снижался по сравнению с исходным уровнем, что обусловлено следующими причинами.

Таблица
Результаты высокочастотных испытаний при 25 и 450 °С на воздухе лопаток третьей ступени ротора КВД из сплава BT9 после электронно-лучевой и термической (550 °С в вакууме 10^{-3} мм.рт.ст.* и 10^{-6} мм.рт.ст.***) обработок.

w, Дж/см ²	n, имп	T °С	t, час	Усталостная прочность, σ_1 , МПа
-	-	25	-	490±10
18-20	1	25	-	390±20
18-20	2	25	-	400±20
18-20	3	25	-	400±15
18-20	5	25	-	400±10
32-36	5	25	-	340±30
-	-	450	-	360±20
18-20	3	450	2 (**)	390±15
18-20	3	450	4 (**)	400±10
18-20	3	450	6 (**)	420±10
18-20	3	450	8 (**)	420±10
18-20	3	25	6 (*)	350±10
18-20	3	450	6 (*)	320±10

Во-первых, облучение при высоких плотностях энергии приводит к разложению упрочняющей β -фазы и наведению остаточных растягивающих напряжений, что само по себе снижает прочностные свойства. Во-вторых, обработка СИЭП в режиме кратерообразования сопровождается формированием поверхностных микродефектов (кратеров). Поскольку детали из титановых сплавов при циклическом нагружении особо чувствительны к поверхностным концентраторам напряжений,

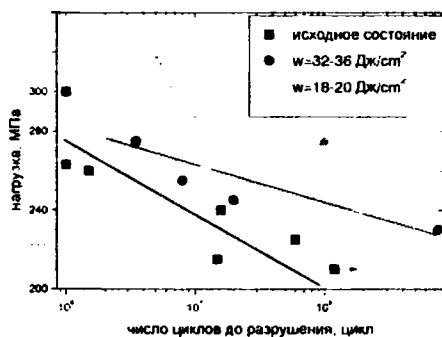


Рис. 1. Усталостные кривые, полученные для исходных и облученных образцов из сплава BT6.

то, в результате такого облучения, следует ожидать снижения предела выносливости. Это подтверждается результатами фрактографических исследований поверхностей усталостных изломов [2-4]. Для облученных в режиме кратерообразования мишеней характерно, как и для исходных образцов, поверхностное зарождение усталостных трещин, но очаги их зарождения концентрируются в окрестности сформированных крате-

ров, а не в области механических дефектов (риск, царапин, забоин и др.). Еще одним важным результатом, представленных здесь экспериментов, является влияние остаточного вакуума при проведении финишной термообработки на предел выносливости лопаток из сплава ВТ9,

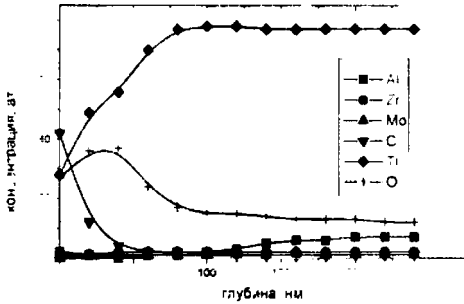


Рис. 2. Распределение элементов в поверхностном слое лопаток 3 ступени (сплав ВТ9) ротора КВД РД33 после обработки СИЭП и отжига при 550 °С в течение 6 часов (остаточный вакуум 10^{-3} мм.рт.ст.).

подвергнутых облучению СИЭП. Видно (табл. 1), что реализация стабилизирующего отжига в вакууме ниже 10^{-3} мм.рт.ст. приводит к снижению усталостной прочности деталей. Последнее связано с протеканием радиационно-ускоренной диффузии кислорода в матричный материал, поскольку на стадии облучения в поверхностном слое толщиной 20-25 мкм формируется высокодефектное состояние с плотностью дислокаций $10^{12}-10^{13}$ м⁻². Кислород, интенсивно диффундирующий по дефектам, за время отжига проникает в матричный материал лопаток на глубину до 20-25 мкм при средней концентрации 8-20 ат.%, что проявляется в увеличении микротвердости до 500-600 ед. НВ и снижении пластичности. В поверхностных слоях серийных лопаток после виб-

рогланцевания также присутствует кислород, однако глубина его проникновения не превышает 400 нм и это не приводит к таким значительным снижениям усталостной прочности. Обработка СИЭП позволяет полностью удалить кислород из поверхностных слоев серийных лопаток, но при этом в процессе высокоскоростной кристаллизации резко возрастает содержание точечных и линейных дефектов. Поэтому с целью снижения кинетики окислительных процессов (рис. 2), необходимо реализовать отжиг в высоком вакууме, по крайней мере, не ниже 10^{-5} мм.рт.ст.

Заключение

Изучено влияние режимов электронно-лучевой и финишной термической обработок на эксплуатационные свойства лопаток из $\alpha+\beta$ -титановых сплавов ВТ6, ВТ8 и ВТ9. Показано, что, используя обработку сверхточным импульсным электронным пучком на ускорителе «GESA-1» при энергии электронов 115-120 кэВ и плотности энергии 18-20 Дж/см² с последующей термической или термомеханической обработкой удается повысить предел выносливости лопаток из титановых сплавов на 10 - 40 %.

Список литературы

1. Белов А.Б., Львов А.Ф., Пайкин А.Г. и др. // Материалы 7-ой международной практической конференции – выставки «Технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки», Санкт-Петербург/ - НПО «Плазмацентр». - 12-15 апреля. - 2005. - С.538.
2. Shulov V.A., Paikin A.G., Engelko V.A. etc. // Abstracts of 15th International Conference on High-Power Particle BEAMS, Saint Petersburg. - July 18-23. - 2004. - p. 215.
3. Пайкин А.Г., Львов А.Ф., Шулов В.А. // Проблемы машиностроения и автоматизации. - 2003. - №3. - С.41.
4. Shulov V.A., Engelko V.I., Mueller G. etc. // Proceedings of 9-th International Conference on Titanium. – St.-Petersburg. - 1999. - v. 3. - P.2171.

MECHANISMS OF FATIGUE STRENGTH VARIATION OF REFRACTORY TITANIUM ALLOY COMPONENTS AS A RESULT OF IRRADIATION BY INTENSE PULSED ELECTRON BEAMS

A.G.Paikin¹⁾, A.F.Lvov¹⁾, V.A.Shulov¹⁾, V.I.Angelko²⁾, V.I.Tzarev³⁾

¹⁾ Chernyshev machine-building enterprise, 7 Vishnevaya street, 125362 Moscow, Russia, Phone: (095) 4914988, Fax: (095) 491565 E-mail: shulovva@mail.ru

²⁾ Efremov institute of electrophysical apparatus, 1 Metallostroy, 196641, St/Petersburg, Russia, Phone: (812) 4627845, Fax: (812)4639812, E-mail: engelko@niiefa.spb.su

³⁾ TMKB «Soyuz», 7. Vishnevaya street, 125362 Moscow, Russia, Phone: (095) 4914988, Fax: (095) 491565 E-mail: shulovva@mail.Ru

This paper reviews researches dedicated by the application of intense pulsed electron beams for surface treatment of refractory titanium alloy parts. The high-energy density ($w=1-50$ J·cm⁻²) of these short-pulsed ($\tau=1-40$ μ s) beams (with diameter $d=3-10$ cm, and energies $E=120-150$ keV) makes them the ideal in flash heating a target surface. The surface irradiation induces rapid melt and solidification at up to 10^8 K·s⁻¹ causing defect layer formation, the producing non-equilibrium microstructures and surface smoothing. The intense pulsed electron beams can be used for improvement of fatigue properties of compressor blades and disks produced of titanium alloys.

КРАТЕРООБРАЗОВАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ МИШЕНЕЙ ИЗ СТАЛИ ЭП866Ш ПРИ ОБЛУЧЕНИИ СИЛЬНОТОЧНЫМИ ИМПУЛЬСНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ

А.Г.Пайкин¹⁾, В.А.Шулов¹⁾, А.Д.Теряев¹⁾, В.И.Энгелько²⁾

¹⁾ММП имени В.В. Чернышева, 123362 Москва, А-80, ГСП-7, Вишневая ул. 7, Россия, Тел.: (7-095) 4914988, Факс: (7-095) 491565 E-mail: shulovva@mail.ru

³⁾НИИ электро-физической аппаратуры имени Д.В. Ефремова, 189631, Санкт-Петербург, Металлострой, дорога на Металлострой 1, Россия; Тел.: (7-812) 4627845, Факс: (7-812)4639812, E-mail: engelko@niiefa.spb.ru

Проанализированы экспериментальные данные о влиянии режимов облучения сильноточными импульсными электронными пучками на процесс кратерообразования на поверхности мишеней из жаропрочной стали ЭП866ш. Рассмотрены наиболее вероятные механизмы протекания явления кратерообразования.

Введение

Применение концентрированных импульсных потоков энергии для модификации свойств деталей различной номенклатуры всегда сопровождается формированием на поверхности микрократеров, если плотность потока энергии в импульсе превышает некоторую критическую величину, которая определяется материалом мишени и ее предварительной обработкой. Наиболее подробно явление кратерообразования было исследовано экспериментально в работах [1-4] и теоретически - в [5], которые были посвящены обработке металлических мишеней мощным импульсным ионным пучком (МИИП). Авторы [1-4] сформулировали основные причины образования кратеров и предложили способы нивелирования их отрицательного влияния на свойства облучаемых импульсными ионными пучками деталей. В настоящем исследовании в качестве инструментальной обработки поверхности используются не мощные ионные пучки наносекундной длительности ($\tau=50-100$ нс) с энергией 250-300 кэВ, как в [1-4], а сильноточными импульсными электронными пучками (СИЭП) микросекундной длительности ($\tau=20-50$ мкс) с энергией 115-120 кэВ, которые характеризуются возможностью модифицировать значительно более протяженные поверхностные слои (1-2 мкм – после воздействия МИИП и 20-25 мкм – после облучения СИЭП в ускорителе «GESА-1»). Однако, как было показано в [6] и после обработки СИЭП на поверхности мишеней появляются кратеры. Поэтому целью настоящего исследования являлось изучение причин протекания явления кратерообразования на поверхности мишеней из стали ЭП866ш при их облучении СИЭП.

В [1-4] было высказано предположение о следующих наиболее вероятных механизмах кратерообразования при облучении материалов мощными ионными пучками: 1- расслоение («филаментация») ионного пучка; 2 – филаментация электронной составляющей пучка, возникающей при нарушении работы системы согласования диода ускорителя (диод с самоизолирующей); 3 – выход на поверхность пузырьков газов, растворенных в приповерхностных областях; 4 – экранирование некоторых областей поверхности на начальной стадии действия импульса, в результате образования неоднородного пароплазменного облака из легколетучих веществ, адсорбиро-

ванных на поверхности, прежде всего углеводородов, а также фазовых составляющих сплава, имеющих высокую упругость паров или разлагающихся под пучком с выделением газов; 5 – избирательность плавления отдельных участков поверхности, вследствие различия в температурах плавления фазовых составляющих сплава; 6 – нестационарное и различное по глубине плавление отдельных участков поверхности с различной ориентацией по отношению к направлению распространения пучка (e), обусловленное неадекватностью величин плотности ионного тока и пробегов ионов на образующих выступов и впадин, а также на соседних плоских поверхностях перпендикулярных вектору e ; 7 – взрывная эмиссия с острых участков поверхности, их локальный перегрев и избирательное интенсивное плазмообразование; 8 – избирательное плавление и плазмообразование, обусловленные высокой степенью неоднородности распределения плотности дислокаций в пределах областей действия концентрированного потока энергии; 9 – бомбардировка уже расплавленной поверхности западающими микрочастицами или плазменными сгустками, образованными при эрозии материала катода. Результаты анализа топографии поверхности образцов из жаропрочных сплавов, зафиксированные методом сканирующей электронной микроскопии, позволили авторам работ [1-4] разделить формируемые кратеры на две группы, в зависимости от стадии их появления: первичные кратеры (регистрируются непосредственно после одного импульса) и вторичные кратеры (выявляющиеся или после повторного облучения, или после финишного диффузионного отжига). Далее в [1-4] первичные кратеры были классифицированы по форме и рельефу: круглые многокольцевые, круглые с выпуклостью в центре, круглые с вогнутостью в центре, эллиптические, смежные, ограниченные и забоинообразные.

Материалы, оборудование и методики исследования

В качестве объектов исследования в настоящей работе использовались образцы и лопатки компрессора из стали ферритного класса ЭП866ш. Образцы и лопатки разрезались на электроэрозионном станке и исследовались методами: электронной Оже-спектроскопии (ЭОС),

сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и оптической металлографии в поляризованном свете.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Проведенный анализ состояния поверхности образцов из стали ЭП866ш, облученных в ускорителе «GESA-1» с высокими плотностями энергии в импульсе $w > 26-30$ Дж/см² (режим кратерообразования), методами СЭМ и оптической металлографии позволил выявить только три типа кратеров из вышеперечисленных: круглые с выпуклостью в центре, круглые с вогнутостью в центре и смежные (рис. 1-3).

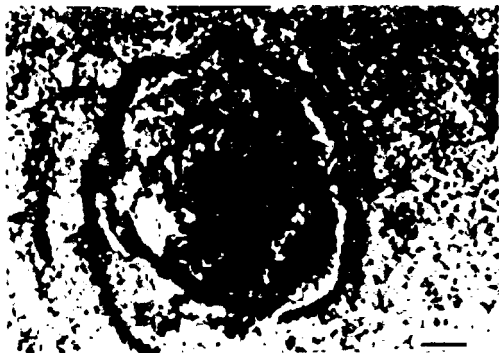


Рис. 1. Внешний вид кратера с вогнутостью в центре, сформированного при облучении образцов из стали ЭП866ш электронным пучком при плотности энергии 26-28 Дж/см² и длительности импульса 25 мкс.



Рис. 2. Внешний вид кратера с выпуклостью в центре, сформированного при облучении образцов из стали ЭП866ш электронным пучком при плотности энергии 26-28 Дж/см² и длительности импульса 25 мкс.

Уже данный факт позволяет сделать заключение о более высокой перспективности использования СИЭП в качестве инструмента для поверхностной модификации деталей, поскольку наиболее опасными кратерами, с точки зрения усталостной прочности и коррозионной стойкости материалов, являются заобоинообразные, ограненные и смежные кратеры [4]. Таким образом, два из трех типов наиболее опасных кратеров при облучении СИЭП вообще не образуются на поверхности образцов и лопаток из стали ЭП866ш.



Рис. 3. Внешний вид смежного кратера, сформированного при облучении образцов из стали ЭП866ш электронным пучком при плотности энергии 26-28 Дж/см² и длительности импульса 25 мкс.

Для изучения влияния предварительной обработки на кратерообразование при облучении СИЭП были изготовлены образцы диаметром 15 мм и толщиной 5 мм из стали ЭП866ш, которые проходили различную предварительную обработку (фрезерование, шлифование, виброабразивная обработка, поверхностное пластическое деформирование микрошариками, полирование, химическое травление и окисление на воздухе при 600 С в течение 10 часов). Облучение этих образцов осуществлялось в идентичных условиях при одной загрузке по 7 мишеней в серии при плотности энергии 26-32 Дж/см². После облучения определялись плотность распределения кратеров по поверхности, а также их максимальный и минимальный диаметры. Некоторые, наиболее важные из полученных данных, представлены в таблице 1. По аналогии с анализом результатов, зафиксированных после обработки мощным ионным пучком, можно сделать следующие заключения из приведенных в таблице 1 данных: предварительная механическая обработка оказывает существенное влияние на процесс кратерообразования (чем жестче условия воздействия на материал, тем большее количество кратеров появляется на поверхности); тонкое ручное полирование позволяет после воздействия пучка одним импульсом зафиксировать равномерно оплавленную поверхность без кратеров или почти без кратеров; на образцах, приготовленных с использованием фрезерования, шлифования и виброабразивной обработки, не наблюдалось упорядоченного расположения кратеров, последние распределены достаточно равномерно по всей поверхности образцов; химическое травление полированных образцов не вызывает при облучении образование очень большого числа кратеров, причем на формируемой после облучения электронным пучком поверхности структура материала, выявленная на стадии травления, не проявляется; после облучения с высокими плотностями энергии образцов, изготовленных с помощью тонкого полирования с нанесенными на их поверхность отдельными царапинами, кратеры, если они и формируются, то никак не связаны с наличием царапин, края которых достаточно равномерно оплавлены; после облучения с низкими плотностями энергии $w < 22$ Дж/см², вне зависимо-

сти от предварительной обработки, кратеры отсутствуют; на поверхности подвергнутых различным видам предварительной обработки образцов, облученных при высоких плотностях энергии, полностью отсутствуют какие-либо макродефекты, в которых содержатся элементы материала многоострийного катода ускорителя «GESA-1»; микротвердость в окрестности формируемых кратеров всегда оказывается существенно ниже, чем на свободной от них поверхности; при вакуумном отжиге образцов содержащих кратеры, внутри последних не происходит процессов роста зародышей вторичных фаз, как это наблюдалось при отжиге мишеней с кратерами, облученных мощным ионным пучком, в центральной части которых интенсивно протекали процессы роста отдельных кристаллитов и даже дендритов.

Таблица

Распределение кратеров по поверхности образцов из стали ЭП866ш, подвергнутых фрезерованию (фр), шлифованию (шл), виброабразивной обработке (ВАО), поверхностному пластическому деформированию (ППД), полированию (пл), отжигу (от), окислению (ок), химическому травлению (хт) и облучению СИЭП: $E=115-120$ кэВ; $w=30-35$ Дж/см²; $n=1$ имп, $t=30$ мкс.

Вид	D_{min} , мкм	D_{max} , мкм	ρ , см ⁻²
Фр	2,1	445	42
Шл	2,0	442	35
ВАО	6,7	147	15
ППД	1,6	91	45
Пл	268	804	4
Пл и отжиг	301	636	3
Пл и ок	263	579	6
Пл и хт	299	598	7

Заключение

Исходя из приведенных результатов, для образцов из стали ЭП866ш наиболее вероятными механизмами образования кратеров из приве-

денных ранее и сформулированных в работах [1-4] представляются: избирательное плавление и последующая эрозия отдельных участков поверхности, вследствие различия в температурах плавления фазовых составляющих (механизм 5); избирательное плавление и плазмообразование, обусловленные высокой степенью неоднородности распределения плотности дислокаций по поверхности в пределах области действия электронного пучка (механизм 8); нестационарное и различное по глубине плавление отдельных участков поверхности с различной ориентацией (механизм 6), и взрывная эмиссия с острых участков поверхности (механизм 7). Эти механизмы могут сопровождаться простым затвердением волнистого микрорельефа поверхности (круглые кратеры с вогнутостью в центре и смежные кратеры) или выбросом капли расплавленного материала в вакуум на начальной стадии действия импульса с последующим ее возвращением на расплавленную поверхность, что приводит к формированию кратеров круглой формы с выпуклостью в центре

Список литературы

1. Шулов В. А., Ремнев Г. Е., Полякова И. Г. и др. // Поверхность. - 1993. - №12. - С.110.
2. Шулов В. А., Ремнев Г. Е., Полякова И. Г. и др. // Поверхность. - 1995. №6. - С.77.
3. Shulov V. A., Nochovnaya N. A. // J. Nucl. Inst. And Math. B: Beam Inter. with Mater. and Alloys, 1999. - v. 148. - N1-4. - P.154.
4. Shulov V. A., Nochovnaya N. A., Remnev G.E. // Surface and Coatings Technology. - 2002. - v. - 158-159. - P.488.
5. Волков Н.Б., Майер А.Е., Яловец А.П. // ЖТФ. - 2003 - т. 73. - в. 3. -С. 1.
6. Пайкин А.Г., Белов А.Б., Энгелько В.И. и др. // Конверсия в машиностроению – 2004. - №6 - С.59.

CRATER CREATION ON THE SURFACE OF EP866sh TARGETS DURING IRRADIATION WITH INTENSE PULSED ELECTRON BEAMS

A. G. Paykin¹⁾, V. A. Shulov¹⁾, A.D. Teryaev¹⁾, V. I. Engelko²⁾

¹⁾Chernyshev Machine Building Enterprise, 7 Vishnevaya Street, A-80, GSP-3, Moscow 123362, Russia, Tel.: (095) 4914988, Fax: (095) 4915652, E-mail: shulovva@mail.ru

²⁾Efremov Institute of Electro-physical Apparatus, 1 Sovietsky Avenue, Metallostroy, St. Peterburg 189631, Russia; Tel.: (812) 4627845, Fax:(812)4639812, E-mail: engelko@niiefa.spb.ru

The present paper reviews the experimental results dedicated by the effect of the irradiation conditions on crater creation taking place on the surface of EP866sh refractory steel targets. The most probable mechanisms of crater creation are also described.

АЛГОРИТМ МОДЕЛИРОВАНИЯ ТРИОДНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ С ПЛАЗМЕННЫМ ЭМИТТЕРОМ БОЛЬШОГО СЕЧЕНИЯ

О.Н.Петрович

Полоцкий государственный университет, 211440, Новополоцк, Блохина 29
e-mail: poni@hotmail.ru

Представлен алгоритм моделирования триодной электронно-оптической системы с подвижным плазменным эмиттером большого сечения. Данный алгоритм учитывает подвижность эмитирующей поверхности плазмы, влияние ионно-го объемного заряда, обратного ионного потока, характеристик сеточного электрода на электронно-оптические свойства системы формирования и ускорения пучка.

Введение

Для проведения ряда технологических операций, таких, как электронно-лучевой отжиг металлов и полупроводников, пайка, спекание порошков и т.д., требуется облучение электронами значительных площадей поверхностей. Такие процессы осуществляют либо путем сканирования на обрабатываемой поверхности пучков малого сечения, либо путем использования пучков с сечением, соответствующим необходимой нагреваемой поверхности, то есть пучки большого сечения. Для термической обработки в вакууме во многих случаях достаточны пучки с сечением порядка 100 см^2 . В настоящее время технологические электронные пучки большого сечения получают в электронных пушках на основе высоковольтного тлеющего разряда или в источниках электронов с плазменным эмиттером (ПИЭЛ), имеющим большую эмиссионную поверхность [1].

Генерация эмитирующей плазмы в разрядной камере плазменных источников электронов, формирующих пучок большого сечения, требует специального напуска рабочего газа. Это приводит к повышению давления остаточного газа в ускоряющем промежутке, следовательно, пренебрегать влиянием процессов ионизации на формирование электронного пучка нельзя.

Ионизационные и сопутствующие им процессы снижают электрическую прочность ускоряющего промежутка и определяют предельные значения давлений, при которых еще возможна генерация стационарного пучка большого сечения.

Влияние обратного ионного потока приводит к увеличению концентрации эмитирующей плазмы, что вызывает увеличение эмиссионного тока, а значит перемещение эмитирующей границы плазмы по направлению к ускоряющему электроду.

Для стабилизации границы плазмы вследствие экранирования поля ускоряющего электрода в плазменных источниках электронов, формирующих пучок с большой площадью эмиссии, обычно используется мелкоструктурная сетка, которая имеет отрицательный потенциал по отношению к эмитирующей плазме, что определяет систему формирования пучка большого сечения как триодную (рис.1). Отрицательное напряжение по отношению к эмитирующей плазме, подаваемое на сетку, снижает ток пучка как за счет отбора электронов через потенциальный барьер, так и за счет увеличения размера двойных слоев у

витков сетки, что уменьшает ее электрическую прозрачность. В-третьих, сетка существенно снижает влияние обратного ионного потока на эмиссионные свойства плазмы разряда вследствие замыкания ионного тока на поверхность ее витков.

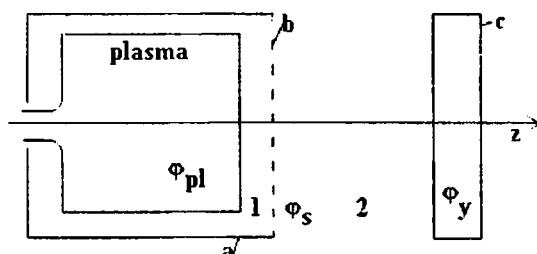


Рис.1. Схема промежуточного участка формирования и ускорения пучка большого сечения в ПИЭЛ. а- формирователь плазмы, б- эмиттерный сеточный электрод, в- ускоряющий электрод.

Алгоритм моделирования триодной электронно-оптической системы формирования пучка большого сечения

Моделирование системы формирования пучка большого сечения включает в себя следующие этапы:

- 1) расчет поля, создаваемого системой электродов и поверхностью плазмы, как решение уравнения Лапласа. Расположение границы плазмы, то есть расстояние между эмитирующей поверхностью и сеткой, определялось из равенства боровского тока ионов току ионов в слое согласно закону степени трех вторых

$$I_s = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{0.4 \cdot e \cdot n_{pl}}} \sqrt{\frac{e}{kT_e}} (q_{pl} - q_s)^{3/4}$$

- 2) для моделирования электронного пучка используется метод деформируемых трубок тока, который учитывает изменение плотности тока в различных поперечных сечениях пучка за счет расходимости (или сходимости) граничных траекторий, так как площадь поперечного сечения трубки S изменяется (трубка деформируется). Объемный заряд электронов пучка ρ_e определялся согласно уравнениям:

$$\rho_e = \frac{j_{em}}{\vartheta \cdot S}$$

$$j_{em} = j_{e0} \cdot \exp\left(\frac{e(\varphi - \varphi_{pl})}{kT_e}\right) \cdot S_{em}$$

$$j_{e0} = \frac{1}{4} \cdot e \cdot n_{pl} \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi \cdot m_e}}$$

Здесь j_{em} - эмиссионный ток, j_{e0} - величина плотности теплового тока электронов, эмитированных невозмущенной плазмой, S_{em} - площадь эмитирующей поверхности, e, m_e - заряд и масса электрона соответственно, k - постоянная Больцмана, T_e - электронная температура плазмы. В том случае, когда поверхность плазмы располагалась в области 1 (рис.1) площадь эмитирующей поверхности полагалась равной площади плазмы. Для определения S_{em} в том случае, когда поверхность плазмы находилась в области 2, (то есть между сеткой и ускоряющим электродом), эмитирующая поверхность плазмы умножалась на коэффициент прозрачности сетки, который полагался равным отношению $S_{отв}/S_{сет}$. Здесь $S_{отв}$ - суммарная площадь отверстий в сетке, $S_{сет}$ - площадь, занимаемая поверхностью сетки. В этом случае потенциал φ считался равным потенциалу сетки.

3) уравнение траектории в дифференциальной форме следует из уравнения движения в форме Ньютона и закона сохранения энергии:

$$\frac{d^2 r}{dz^2} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial r} - \frac{\partial \varphi}{\partial z} \cdot \frac{dr}{dz} \right) \cdot \left(1 + \left(\frac{dr}{dz} \right)^2 \right) \cdot \left(\frac{m_e \cdot \vartheta^2}{e} \right)$$

Для нахождения решения уравнения траектории использовались методы численного интегрирования с двукратным последовательным применением схемы Эйлера. В качестве граничных условий задавались значения r в точках вылета электронов из плазмы и угол наклона начальной скорости электрона ϑ_0 к оси z . Скорость электронов пучка ϑ в области 1 между эмитирующей поверхностью плазмы и сеткой считалась равной средней тепловой скорости электронов в плазме, в области 2 между сеткой и ускоряющим электродом определялась из закона сохранения энергии:

$$\frac{m_e \vartheta^2}{2} = \frac{m_e \vartheta_0^2}{2} + e \cdot (\varphi - \varphi_{pl})$$

где φ_{pl} - потенциал плазмы, ϑ_0 - начальная скорость электронов, вылетающих из плазмы, равная средней тепловой скорости.

4) Для нахождения радиуса плазмы $r_{пл}$ по заданным значениям её концентрации $n_{пл}$ и потенциала $\varphi_{пл}$ использовался закон "степени 3/2" для

цилиндрического вакуумного диода, ионный ток в котором определяется формулой Бома:

$$r_{пл} = \frac{10 \varepsilon_0}{9} \sqrt{\frac{e}{kT_e}} \frac{\varphi_{пл}^{3/2}}{n_{пл} r_k \beta^2 (r_k \cdot r_{пл})}$$

5) Поток ионов, образовавшихся в результате ударной ионизации молекул газа электронами пучка, и пространственное распределение вторичных (парных) электронов, возникающих парно с ионами, определяются согласно уравнениям стационарной гидродинамики:

$$\rho_g = \nabla \cdot \vec{j}_i$$

$$\rho_g = \nabla \cdot \vec{j}_{se}$$

Здесь объемный заряд ионов ρ_i , парных электронов ρ_{se} , заряд частиц, рождающихся в единице объема за единицу времени $\rho_g = p_{je} Q_{i0}$, где

Q_{i0} - сечение ионизации. Плотность ионного потока $\vec{j}_i = \rho_i \cdot \vec{v}_i$, плотность потока парных электронов $\vec{j}_{se} = \rho_{se} \cdot \vec{v}_{se}$, плотность тока электронного пучка $j_e = \frac{i_{em}}{S}$, p - давление остаточного

газа, \vec{v}_i, \vec{v}_{se} - скорости ионов и парных электронов соответственно. Скорости движения ионов и парных электронов в электронном поле находили как совместные решения систем уравнений: закона сохранения энергии и закона движения в форме Ньютона для ионов и парных электронов в отдельности путем исключения времени. Уравнения непрерывности решались методом конечных разностей, при этом предполагалось, что в пределах одной ячейки сетки ионы и парные электроны двигаются равноускоренно.

Распределение потенциала находится как решение уравнения Пуассона, самосогласованное с объемными зарядами электронов пучка, ионов и парных электронов.

6) Для определения положения эмитирующей поверхности плазмы использовался традиционный подход, основанный на применении вблизи эмиттера (на расстояниях много меньших диаметра эмитирующей поверхности) закона "степени трех вторых" для плоского диода, пропускающего ионный ток в случае, если сохраняется потенциальный барьер для электронов пучка, то есть граница плазмы располагается в области 1. В случае отсутствия потенциального барьера использовался закон «степени трех вторых» для плоского диода, пропускающего электронный ток, при этом граница плазмы располагалась в области 2 и направление движения эмитирующей поверхности определяется знаком напряженности электрического поля у границы плазмы.

7) При расположении границы плазмы в области 2 наличие ионов вблизи поверхности плазмы оказывает влияние на эмиссионные свойства плазмы разряда под воздействием обратного ионного потока. При этом влияние обратного ион-

ного потока вызывает увеличение эмиссионного тока. Изменение плотности эмиссионного тока плазмы $j_{e,pl}$, обусловленное влиянием обратного ионного потока в плазму $j_{i,pl}$, определялось согласно [1]:

$$j_{e,pl} = j_{e0} + \gamma j_{i,pl}$$

Увеличение плотности эмиссионного тока задается коэффициентом ионно-электронной эмиссии плазмы γ , который выражается количеством электронов, дополнительно испускаемых плазмой в расчете на один поступающий в нее ион.

8) При новом положении плазменной границы проводится следующая итерация расчета поля, деформированного процессами ионизации, при тех же значениях объемных зарядов электронов пучка, ионов и парных электронов, но с новыми граничными условиями. Итерации продолжают до тех пор, пока распределение потенциала не станет самосогласованным с заданными значениями объемных зарядов.

Заключение

Предложенный алгоритм моделирования источника с триодной системой формирования электронного пучка большого сечения позволяет

определить предельные значения давления, при которых еще возможна генерация стационарного пучка большого сечения, а также определить причины, приводящие к снижению электрической прочности системы формирования и ускорения пучка [2]. Влияние объемного ионного заряда и обратного ионного потока сводится к уменьшению протяженности и глубины потенциальной ямы, создаваемой полем сетки вблизи эмитирующей поверхности, что может привести к проникновению плазмы разряда в область между сеткой и ускоряющим электродом. Результаты численного моделирования и полученные предельные значения давлений хорошо согласуются с экспериментальными данными [3,4].

Список литературы

1. Завьялов М.А., Крейнфельд Ю.Е., Новиков А.А., Шантурин Л.П. Плазменные процессы в технологических электронных пушках. – М.: Энергоатомиздат, 1989. 256 с.
2. Petrovich O.N. // Proceedings XXI International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum. – 2004. – V 2. – P.545.
3. Бурачевский Ю.А., Бурдовицин В.А., Мытников А.В., Окс Е.М. // ЖТФ. - 2001. - № 71. - С.48.
4. Бурачевский Ю.А., Куземченко М.Н., Окс Е.М. // ЖТФ. - 2002. - № 72. - С.134.

ALGORITHM OF SIMULATION OF TRIODE ELECTRON-OPTICAL SYSTEM WITH THE PLASMA BIG SECTION EMITTER

O.N.Petrovich
 Polotsk State University
 211440, Novopolotsk, Blokhina 29
 e-mail: poni@hotmail.ru

Algorithm of simulation of triode electron-optical system with movement plasma big cross section emitter is presented. The given algorithm takes into account movement of emitting plasma surface, influence the ion space charge and the back ion current, influence the characteristics of grid electrode on electron-optical properties of system of forming and acceleration of beams.

ПРИМЕНЕНИЕ КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКОСТЕННЫХ ПОДЛОЖЕК ИЗ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ ТИПА AISI 321

А.Д. Погребняк¹⁾, Ю.А. Кравченко¹⁾, С.М. Дуванов²⁾, Ш.М. Рузимов³⁾

¹⁾ Сумской институт модификации поверхности, г. Сумы, Украина

²⁾ Институт прикладной физики НАН Украины, г. Сумы, Украина

³⁾ Ташкентский Государственный Университет, г. Ташкент, Узбекистан

В сообщении представлены результаты по исследованию структуры и элементного состава гибридных покрытий TiN/Cr/Al₂O₃, нанесенных с помощью высокоскоростной плазменной струи и вакуумно-дугового осаждения на подложку из нержавеющей стали типа AISI 321. Показано, что электронное облучение поверхности приводит к усилению процессов массопереноса и перераспределению элементов, входящих в состав гибридных покрытий. Оплавление покрытий низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП) способствует заплвлению различных неоднородностей на покрытии, формированию сплавленной поверхностной структуры, а также повышению нанотвердости покрытий от 7,8 до 8,5 ГПа и модуля упругости от 220 до 240 ГПа.

Введение

Развитие современной техники характеризуется рядом возрастающих требований к физико-механическим свойствам поверхности деталей. Одним из методов увеличения сроков работоспособности поверхности изделий в жестких агрессивных средах является применение комбинированной технологии для формирования защитных покрытий. Особое внимание уделяется модификации тонких стенок изделий (толщиной до 1 мм), которые чаще всего изготавливаются из нержавеющей сталей типа X18H9T. На производстве широко используются покрытия из оксида алюминия благодаря его высокой твердости, низкой теплопроводности, термо- и жаростойкости. Улучшение технических характеристик оксида алюминия становится возможным путем применения его в комбинации с металлами и сплавами, используемыми для устранения склонности поверхности к коррозии, низкой твердости, плохой пластичности и т.д. В качестве таких элементов выбраны пассивирующие материалы хром и титан, а объектом исследований выступают покрытия TiN/Cr/Al₂O₃, нанесенные на металлическую подложку из нержавеющей стали типа AISI 321 комбинированным способом.

Под термином «комбинированные способы обработки» мы понимаем последовательное использование плазменно-детонационного и вакуумно-дугового осаждения покрытий. Для высокоскоростного нагрева поверхности с целью интегрального перемешивания составных элементов покрытия, увеличения его адгезионных свойств к поверхности подложки, а также заплвления неоднородностей поверхностной структуры применялась электронно-лучевая сварочная технология.

Целью данной работы является получение порошковых и тонкопленочных покрытий на подложке из нержавеющей стали с последующим оплавлением поверхности электронными пучками, а также исследование их структуры и элементного и состава модифицированной поверхности.

Методика эксперимента

На подложке из нержавеющей стали типа AISI 321 толщиной 0,3 мм были получены защитные гибридные покрытия TiN/Cr/Al₂O₃ Металлокера-

мический порошковый слой оксида алюминия (размер порошка от 27÷56 мкм) осаждался на поверхность подложки методом плазменно-детонационного напыления в установке «Импульс-5». Режимы работы плазмотрона были выбраны таким образом, что скорости перемещения подложки 6 мм/с за один проход на поверхности формировался слой покрытия толщиной от 45 до 65 мкм. Далее в вакуумно-дуговом источнике «Булат-3Т» сверху осаждались пленки хрома (толщина 0,2÷0,5 мкм) и нитрида титана (толщина 1,5–2 мкм). Толщина слоя контролировалась по времени напыления при известной скорости конденсации. После этого вся система сверху оплавлялась низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП) в ускорителе «У-212». Скорость сканирования поверхности равнялась 30 м/ч; ускоряющее напряжение 30 кВ; ток пучка электронов 30 мА.

Исследования морфологии поверхности гибридных покрытий проводились на сканирующем электронном микроскопе РЭММА-103-01.. Элементный состав поверхности определялся методом резерфордского обратного рассеяния на установке JEOL JSM 840A. Определение механических характеристик гибридных покрытий проводилось с помощью индентора Берковича Nano Indenter-II.

Результаты исследований и их обсуждение

Согласно ранее проведенных исследований [1] плазменно-детонационное осаждение порошкового металлокерамического подслоя сопровождается формированием слоистой поверхностной структуры, состоящей из сильно деформированных частиц, соединенных по контактным поверхностям сварными участками. Высокотемпературная активация поверхности подложки потоками импульсной плазмы способствует:

- образованию прочного сцепления подложки и покрытия путем впавления в неё частиц порошка;

- локальному повышению твердости подложки, которое является следствием возникающего при высокотемпературных ударах частиц о подложку градиента давлений, а также упругих искажений решетки и её пластической деформации.

Несмотря на то, что покрытия имеют высокую твердость, а система хорошую адгезию (50-60 МПа) они высокорельефны (рис. 1) и, предположительно, пористы [2]. Считаем также, что впадины на поверхности могут иметь различную глубину, а чем тоньше покрытие, тем больше вероятность корроирования поверхности в агрессивных средах. Устранение этих недостатков осуществлялось двумя способами:

- покрытие различных пор и впадин с помощью осажденных сверху пленок хрома и нитрида титана;

- поверхностное оплавление системы TiN/Cr/Al₂O₃ с целью её дегазации и стимулирования процессов термической диффузии атомов хрома и нитрида титана в порошок подслоя.

Для выявления результатов влияния электронно-лучевого оплавления на поверхность вначале была выбрана более простая модельная система Al₂O₃/сталь типу AISI 321.

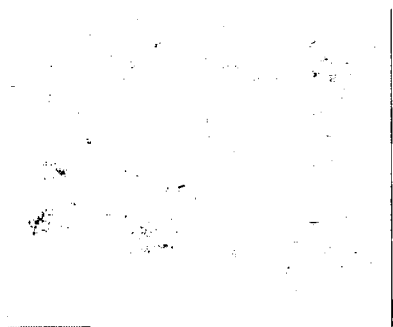


Рис. 1 Рельеф поверхности плазменно-детонационных покрытий из оксида алюминия

Известно [3], что при столкновении летящих электронов с поверхностью материала, происходит частичное поглощение потока при его отражении от поверхности. Энергия электрона в пучке равнялась 30 кэВ. При оплавлении её часть превращается в тепловую и обуславливает полное расплавление приповерхностного слоя покрытия толщиной до 0,5 мкм, который соответствует глубине проникновения ускоренных электронов δ_e вглубь поверхности. Её определяли по формуле

Шонланда: $\delta_e = 21 \cdot 10^{-4} \frac{L}{\rho}$. При расчетах плот-

ность оксида алюминия ρ принималась равной 3,98 г/см³ [4].

Поскольку электрон, продвигаясь вглубь поверхности, теряет свою энергию неравномерно, а максимальная температура материала достигается на конечном участке торможения электрона [3], то применение электронно-лучевой плавки должно сопровождаться заправлением пор покрытия внутри порошкового слоя. Как показывают исследования (рис. 2), воздействие теплового поля пучка электронов сопровождается значительным уменьшением шероховатости поверхности и формированием более однородной поверхностной структуры. Но на покрытии остаются различного типа углубления.

Рис 2 Структура порошковых покрытий α -Al₂O₃ после электронно-лучевого оплавления (ток пучка 30 мА)

Применение потока электронов с большей мощностью невозможно, так как при обработке происходит деформация самой подложки и растрескивание покрытия. Электронно-лучевое оплавление поверхности гибридных покрытий TiN/Cr/Al₂O₃ имеет значительно большую эффективность (рис. 3). Поверхность становится более цельной и однородной, значительно снижается шероховатость и нет трещин на поверхности. Исследование элементного состава плазменно-детонационных покрытий методом RBS хорошо подтверждают ранее полученные данные о химическом составе помощью микроанализа поверхности [1]. Усредненный атомный состав покрытий по толщине показал, что матрицу порошкового подслоя составляют атомы Al (26,313 at.%) и O (61,473 at.%). В поверхностном

Рис 3 Морфология поверхности покрытий TiN/Cr/Al₂O₃, оплавленных сверху НСЭП (ток пучка 30 мА)

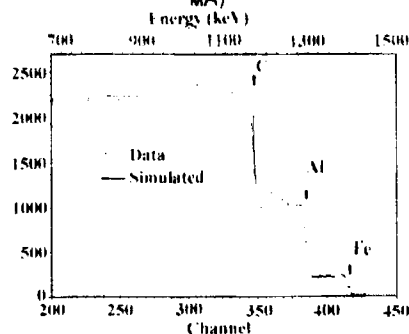


Рис. 4 Элементный состав поверхности порошкового металлокерамического покрытия

слое обнаружены также C (13,286 at.%), Fe (8,346 at.%) и H (2,564 at.%) (рис.4). Наличие в поверхности атомов углерода и водорода обусловлено их попаданием из газовой атмосферы плазмотрона. Обнаружено также неравномерное

распределение атомов алюминия по толщине металлокерамического подслоя. В приповерхностных слоях покрытия его концентрация значительно ниже и увеличивается с продвижением вглубь до переходной области «покрытие-подложка». Исследование элементного состава поверхности покрытий TiN/Cr/Al₂O₃ сопровождается дополнительным появлением на спектрах четких пиков титана, азота и атомов хрома. Но предполагаем, что пленка хрома все-таки очень тонкая. Установлено также, что электронно-лучевая модификация способствует диффузии атомов углерода в приповерхностные слои металлокерамического подслоя и миграции атомов азота вглубь поверхности покрытия (рис.5). Но, согласно расчетам, стехиометрический состав пленок близкий к соединению TiN. Возможно, что в покрытии есть некоторые слои, насыщенные атомами азота, которые выступают просто как атомы внедрения.

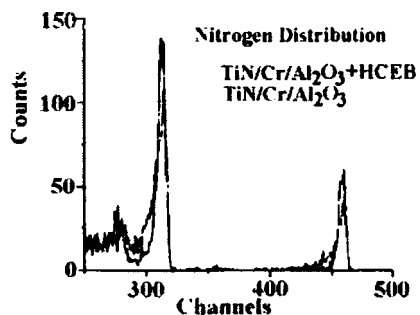


Рис. 5 Распределение атомов азота в поверхности покрытий TiN/Cr/Al₂O₃ в исходном состоянии и после электронно-лучевой модификации

Способность гибридных материалов оказывать сопротивление пластическому деформиро-

ванию или хрупкому разрушению обуславливает выбор области его дальнейшего применения. Оценка механических характеристик поверхности проводилась с помощью определения нанотвердости покрытий и модуля упругости. Было установлено, что модуль упругости без электронно-лучевого оплавления покрытий составляет для подложки 201 ГПа, для покрытия 220 ГПа. Твердость подложки достигает 5,7 ГПа. Нанесение гибридных покрытий способствует увеличению твердости системы до 7,7 ГПа. Электронно-лучевое оплавление приводит к увеличению модуля упругости покрытий до 240 ГПа, а нанотвердости соответственно до 8,5 ГПа.

Заключение

Применение комбинированной технологии для нанесения защитных покрытий на тонкие подложки сопровождается формированием трехслойной защитной системы. Основными составляющими элементами поверхности являются титан, азот, алюминий, кислород и углерод. Модификация гибридных покрытий с помощью НСЭП способствует значительно уменьшению рельефности поверхности и повышению нанотвердости и модуля упругости покрытий TiN/Cr/Al₂O₃.

Литература

1. Погребняк А.Д., Кравченко Ю.А., Кшнякин В.С. // Вісник СумДУ. – 2004. - № 10. – С. 182
2. Кудинов В.В., Пекшев П.Ю. и др. Нанесение покрытий плазмой. - М.: Наука, 1990. - 408 с.
3. Патон Б.Е., Тригуб Н.П., Козлитин Д.А., Ахонин С.В., Дерча А.Я., Пап П.А. Электронно-лучевая плавка. – К.: «Наукова думка», - 1997 – 265 с.
4. Misaelides P., Hatzidimitrou A., Noli F., Pogrebnyak A.D. and other. // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 180-181. – P. 290.

APPLICATION OF COMBINED TECHNOLOGY FOR MODIFICATION OF THIN SUBSTRATE SURFACES AISI 321 STAINLESS STEEL

A.D.Pogrebnyak¹⁾, Yu.A.Kravchenko¹⁾, S.M. Duvanov²⁾ Sh.M.Ruzimov³⁾

¹⁾Sumy Institute for Surface Modification, Sumy, Ukraine

²⁾Institute for Surface NAS of Ukraine, Sumy, Ukraine

³⁾National University, Tashkent, Uzbekistan

The report deals with results on studies of structure and element composition of hybrid coatings TiN/Cr/Al₂O₃ deposited using high velocity plasma jet and vacuum-arc deposition on the substrate of stainless steel AISI 321. It was demonstrated that electron irradiation of a surface resulted in intensification of mass transfer and redistribution of the elements composing the hybrid coatings. The coating melting induced by a low energy high-current electron beam (HCEB) provides sealing of various non-uniformities in the coating, formation of the coating nano-hardness from 7.8 to 8.5 GPa and elastic modulus from 229 to 240 GPa.

РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ РАСТВОРАХ КСАНТЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

В.И.Попечиц

Научно-исследовательское учреждение "Институт прикладных физических проблем им. А.Н.Севченко" Белгосуниверситета. 220064, г. Минск, ул. Курчатова, 7; тел. 212-50-00; e-mail: papchyt@bsu.by

Исследовано влияние гамма излучения ^{60}Co на спектрально-люминесцентные свойства ряда ксантеновых красителей (уранин, производные родамина) в твердых полимерных матрицах поливинилового спирта и жидких растворителях. Определены характерные времена обесцвечивания растворов красителей. Показано, что радиационная деструкция ксантеновых красителей в твердых и жидких растворах происходит в результате взаимодействия красителей с кислородсодержащими радикалами и ион-радикалами, образующимися при радиолизе растворителей. Даны практические рекомендации по увеличению радиационной стойкости растворов ксантеновых красителей. Показано, что исследованные растворы обладают достаточно низким фэдингом и могут использоваться в качестве детекторов дозы и мощности дозы гамма излучения, в частности, при радиозоологическом мониторинге территорий и техногенных объектов.

Введение

Исследованиям радиационных процессов, происходящих в различных объектах при воздействии жестких излучений, уделяется большое внимание, что, в частности, вызвано необходимостью изучения и устранения последствий аварии на Чернобыльской атомной электростанции. При проведении таких исследований используются различные источники жестких излучений, методы и приборы современной радиационной физики и химии [1, 2]. Высокоточные, информативные спектрально-люминесцентные методы позволяют изучать радиационные эффекты в растворах органических красителей при воздействии жестких излучений. Твердые и жидкие растворы красителей представляют удобные модельные объекты для радиационных исследований, так как имеют интенсивные полосы поглощения и люминесценции в видимой области спектра [3].

Основная часть

Исследовано влияние гамма-излучения ^{60}Co на спектрально-люминесцентные свойства твердых и жидких растворов следующих спектроскопически чистых ксантеновых красителей: уранин, родамин-6G, родамин-6G ацетат, родамин В. Для получения твердых растворов применялся поливиниловый спирт (ПВС). Окрашенные пленки на основе ПВС приготавливались следующим образом: ПВС при нагревании растворялся в дистиллированной воде, затем добавлялся краситель и, после полного его растворения, раствор тонким слоем наносился на горизонтально расположенную стеклянную подложку. В результате полимеризации ПВС образовывалась окрашенная полимерная пленка. В качестве жидких растворителей использовались: дистиллированная вода, изопропанол и диметиламин, которые предварительно очищались по стандартным методикам.

Оптическая плотность в максимуме длинноволновой полосы поглощения свежеприготовленных необлученных жидких растворов составляла 1,2 – 1,4; окрашенных пленок поливинилового спирта 0,8 – 1,1.

Твердые и жидкие растворы ксантеновых красителей в специальных кюветах облучались на гамма-установке "МРХγ-25М", в которой в качестве источника гамма-излучения используется ^{60}Co

(энергия гамма-квантов 1,09 МэВ). Мощность дозы облучения составляла 3,8 Гр/с. Непосредственно после облучения на спектрофотометрах "Specord UV VIS" и "Specord – M40" записывались спектры поглощения, на спектрофлуорометре "Fluorolog" - спектры флуоресценции облученных растворов. Погрешность измерений спектров не превышала 3%.

Исследования проводились с целью выяснения радиационной стойкости ксантеновых красителей в растворах, механизмов радиационных процессов, происходящих в растворах при гамма-облучении, а также возможности создания на основе исследованных растворов ксантеновых красителей простых и удобных в применении, а также дешевых детекторов дозы и мощности дозы гамма-излучения.

С увеличением времени облучения растворов происходило уменьшение интенсивности длинноволновых полос поглощения красителей (формы полос не изменялись), а в коротковолновой области спектров возникали полосы поглощения продуктов радиационной деструкции. Радиационное обесцвечивание растворов являлось необратимым. На рис. 1 и 2 представлены спектры поглощения необлученных и облученных в течение различного времени растворов уранина в воде и в матрице ПВС при комнатной температуре. Максимумы спектров необлученных растворов нормированы к единице.

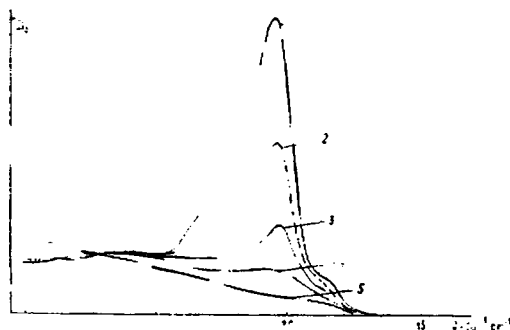


Рис. 1. Спектры поглощения (D/D_0) раствора уранина в воде: необлученный раствор (1), облученный 1 (2), 2 (3), 3 (4) и 4 мин. (5).

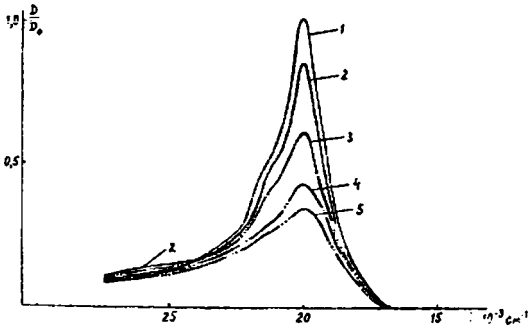


Рис. 2. Спектры поглощения (D/D_0) раствора уранина в матрице ПВХ: необлученный раствор (1), облученный 45 (2), 165 (3), 285 (4) и 345 мин. (5).

Интенсивность флуоресценции облученных растворов при возбуждении в максимуме длинноволновой полосы поглощения уменьшалась синхронно с уменьшением интенсивности длинноволновой полосы поглощения, т. е. продукты радиационной деструкции красителей при таком возбуждении не флуоресцировали.

Из рис. 3 видно, что радиационное разрушение ксантеновых красителей в твердых и жидких растворах происходит по экспоненциальному закону.

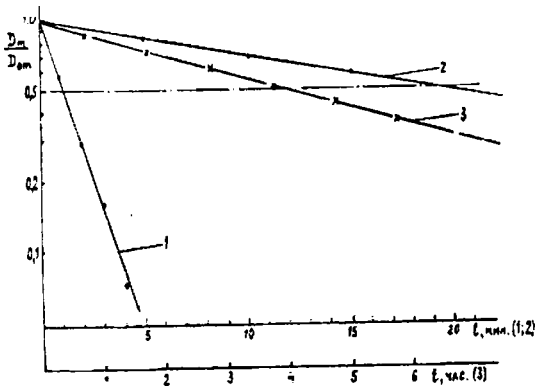


Рис. 3. Зависимость нормированной интенсивности поглощения в максимуме длинноволновой полосы (D_m/D_{m0}) растворов уранина в воде (1), изопропанол (2) и матрице поливинилового спирта (3) от времени облучения растворов.

В таблице приведены характерные времена полубесцвечивания исследованных растворов ксантеновых красителей под действием гамма-излучения ^{60}Co в расчете на мощность экспозиционной дозы 1 Гр/с ($t_{1/2}$). (Значение времени радиационного облучения, за которое интенсивность в максимуме длинноволновой полосы поглощения раствора уменьшается вдвое). Из таблицы видно, что $t_{1/2}$ существенно зависит как от химической природы красителя, так и от химической природы растворителя. Например, радиационная стойкость уранина в изопропанол в 17 раз превышает его стойкость в воде. Наибольшая скорость деструкции всех исследованных ксантеновых красителей наблюдалась в водных растворах, а наименьшая – в матрицах ПВХ.

Таблица

Время полубесцвечивания ($t_{1/2}$, с) растворов ксантеновых красителей в различных растворителях в расчете на мощность дозы 1 Гр/с.

Краситель	Растворитель		
	вода	изопропанол	матрица ПВХ
Уранин	$2,71 \cdot 10^2$	$4,67 \cdot 10^3$	$5,56 \cdot 10^4$
Родамин-6G	$5,63 \cdot 10^2$	$1,01 \cdot 10^4$	$1,12 \cdot 10^5$
Родамин-6G ацетат	$4,95 \cdot 10^2$	$8,66 \cdot 10^3$	$1,03 \cdot 10^5$
Родамин В	$2,21 \cdot 10^2$	$4,11 \cdot 10^3$	$4,87 \cdot 10^4$

Гамма-облучение порошков ксантеновых красителей в течение длительного времени (4 часа) и последующее приготовление растворов с их использованием не выявило изменений в спектрах поглощения и флуоресценции, характерных для спектров облученных растворов. Это указывает на большую радиационную стойкость молекул ксантеновых красителей [4].

При радиолитизе воды и спиртов образуются кислородсодержащие радикалы и ион-радикалы, а также относительно стабильный продукт – пероксид водорода [1, 2]. При хранении облученных растворов кислотных красителей в темноте в течение длительного времени (7 суток) практически не наблюдалось изменений в спектрах поглощения, т. е. эти растворы обладают низким фэдингом. Добавление в водные и изопропанольные растворы пероксида водорода и последующее их хранение в темноте также не приводило к обесцвечиванию растворов. (Обесцвечивание под действием пероксида водорода характерно для цианиновых красителей [5]) Растворы исследованных ксантеновых красителей в диметилаmine, молекулы которого не содержат кислорода и поэтому при радиолитизе не образуют кислородсодержащих радикалов или ион-радикалов, практически не обесцвечивались даже при длительном (более 3 ч) гамма-облучении [4, 6].

При добавлении в жидкие растворы ксантеновых красителей тушителей (ловушек) гидроксильных радикалов (ОН) – ионнола или роданида калия наблюдалось существенное замедление скорости обесцвечивания растворов.

При удалении из водных растворов красителей растворенного кислорода происходило уменьшение скорости радиационного обесцвечивания, что можно объяснить уменьшением концентрации радикала HO_2 , который образуется при радиолитизе воды в присутствии кислорода.

Заключение

Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что необратимая радиационная деструкция ксантеновых красителей в растворах происходит в результате взаимодействия молекул красителей с обладающими большой окислительной способностью кислородсодержащими радикалами и ион-радикалами, образующимися в результате радиолитиза растворителей. Поэтому для повышения радиационной стойкости раство-

ров ксантеновых красителей следует добавлять в растворы ловушки (тушители) радикалов (ионол, роданид калия и др.); применять в качестве растворителей твердые полимерные матрицы (поливиниловый спирт, полистирол, полиметилметакрилат и др.); проводить обескислороживание растворов; использовать растворители, молекулы которых не содержат атомов кислорода (например, диметиламин, диэтиламин).

Растворы ксантеновых красителей обладают достаточно низким фэдингом и, следовательно, могут использоваться в качестве детекторов радиационной дозы и мощности дозы. По визуально определяемому (на основе сравнения с предварительно построенной градуировочной цветовой шкалой) изменению цвета растворов можно судить о величине интегральной радиационной дозы воздействовавшей на раствор. Точность такого визуального определения радиационной дозы, согласно проведенным оценкам, составляет примерно 10 - 15%. Для практического применения достаточно нескольких капель раствора, помещенных в запаянную стеклянную трубочку с внутренним диаметром 1 – 2 мм, т.е. детекторы интегральной радиационной дозы на основе растворов ксантеновых красителей очень дешевы и удобны в использовании. Чтобы устранить деструкцию красителей под воздействием видимого и ультрафиолетового света, стеклянную трубочку с раствором следует обернуть черной бумагой или

поместить в непрозрачный полиэтиленовый пакет. Времена полубесцветивания растворов ксантеновых красителей в значительной степени зависят от химической природы красителя и применяемого растворителя. Так, например, времена полубесцветивания уранина в воде и в матрице поливинилового спирта различаются в 205 раз. Поэтому, для различных диапазонов дозы и мощности дозы можно подобрать соответствующие красители и растворители.

Список литературы

1. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы. – М.: Наука, 1985. 375 с.
2. Пикаев А. К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты – М.: Наука, 1987. 448 с.
3. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. – М: Химия, 1977. 488.
4. Полечиц В.И. Спектроскопическое исследование радиационной устойчивости растворов красителей // Спектроскопия и люминесценция молекулярных систем / БГУ. НАН Беларуси; Под ред. Е.С.Воропая, К.Н.Соловьева, Д.С.Умрейко. – Минск: БГУ, 2002. – С.275.
5. Полечиц В.И. // Вестник БГУ. Сер. 1. – 2002. – № 3. – С.33.
6. Полечиц В.И., Кравцова О.Н. // Прикладная оптика 98: Сборник тезисов докладов Международной конференции. – СПб., 1998. – С.25.

RADIATING EFFECTS IN SOLID AND LIQUID SOLUTIONS OF XANTHENE DYES

V.I.Popechits

A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Byelorussian State University. 220064, Minsk, Kurchatov st., 7; phone: 212-50-00; e-mail: papechits@bsu.by

The influence of ^{60}Co gamma – radiation on spectral – luminescent properties of some xanthene dyes (uranine, rodamines) in a solid polymer matrix and a liquid solvent has been investigated. Characteristic times of radiating destruction of dyes in solutions are determined. It is shown, that radiating destruction of solutions occurs as a result of dye molecules interaction with oxygen-containing radicals formed at solvents radiolysis. Practical recommendations for increase of radiating stability of xanthene dyes solutions are given. It is shown, that investigated solutions have low fading and can be used as detector of dose and detector of power dose of gamma – radiation, for example, for territories and objects radio – ecology monitoring.

ДЕТЕКТОРЫ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ НА ОСНОВЕ ЗОННОГО КРЕМНИЯ

В.С.Просолович, Ю.Н.Янковский, Д.И.Бринкевич

Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск-220050, Беларусь
Тел: 017-2095051; e-mail: prosolovich@bsu.by

Исследована возможность использования в качестве материала для изготовления детекторов ионизирующих излучений монокристаллов Si, легированных лантаноидами в процессе выращивания по методу бестигельной зонной плавки, и p-Si, компенсированных трансмутационным алюминием при облучении кремния тормозными γ -квантами с энергией 20-40 МэВ. Показано, что введение редкоземельных элементов (Gd, Er, Dy) в зону расплава при выращивании монокристаллов по методу бестигельной зонной плавки позволяет производить очистку материала от фоновых технологических примесей (Au, Cu, Na), что приводит к увеличению времени жизни $\tau_{эф}$ неравновесных носителей заряда и повышению разрешающей способности детекторов ядерных излучений, изготовленных на его основе. Энергетическое разрешение детекторов на основе p-Si:Dy составляло при комнатной температуре 33 кэВ для α -частиц ^{241}Pu с энергией 5,4 МэВ. Для p-Si:Dy при аналогичных условиях было достигнуто энергетическое разрешение 16 кэВ. Показана перспективность кремния, облученного тормозными γ -квантами с энергией 20-40 МэВ, для изготовления детекторов ионизирующих излучений.

Введение

Постоянно возрастающие требования к улучшению параметров, в том числе повышению разрешающей способности, полупроводниковых детекторов ионизирующих излучений обуславливают необходимость получения кремния с большим удельным сопротивлением и временем жизни неравновесных носителей заряда [1]. Поставленная задача требует использования для изготовления детекторов монокристаллического Si с пониженным содержанием фоновых технологических примесей и высокой однородностью распределения электрофизических и рекомбинационных параметров.

Широко применяемый в последнее время при создании приборов силовой полупроводниковой электроники метод нейтронного трансмутационного легирования [2] лишь частично решает проблему: при облучении возможна активация неконтролируемых примесей, приводящая к уменьшению времени жизни неосновных носителей заряда. Кремний, получаемый многопроходной очисткой в процессе бестигельной зонной плавки, в основном удовлетворяет указанным требованиям, однако он достаточно дорог и выращивание его является технологически сложным. Задача получения высокоомного материала с однородным распределением примесей и дефектов, пригодного для изготовления детекторов ионизирующих излучений, остается весьма актуальной.

Методика эксперимента

В настоящей работе исследована возможность использования в качестве материала для изготовления детекторов ионизирующих излучений монокристаллов кремния p- и r-типа проводимости, легированных лантаноидами в процессе выращивания по методу бестигельной зонной плавки, и n-Si, компенсированного трансмутационным алюминием при облучении тормозными γ -квантами с энергией 20-40 МэВ. Отжиг радиационных дефектов проводился в хлорсодержащей атмосфере при 700 °С в течении 1 часа. Навески редкоземельных элементов (PЗЭ) Gd, Er, Dy вводились непосредственно в зону расплава. Концентрации лантаноидов в кремнии по данным нейтронно-активационного анализа были не бо-

лее $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, т.е. ниже предела обнаружения эксперимента. В качестве контрольного использовался кремний, выращенный в идентичных условиях без добавки PЗЭ.

Концентрации кислорода и углерода, определенные по интенсивности полос ИК поглощения при 9,1 и 16,5 мкм соответственно, не превышали значений $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ во всех исследованных кристаллах. Удельное сопротивление, измеренное 4-х зондовым методом, и на основе анализа вольт-емкостных характеристик, составляло ~9000 Ом.см для материалов p-типа и ~ 10^4 Ом.см для r-кремния. Время жизни неравновесных носителей заряда τ , установленное по спаду сигнала фотопроводимости, было не ниже 1 мс для p-Si:PЗЭ и 3 мс для p-Si: PЗЭ. В контрольном материале его значения были ниже примерно в три раза. В монокристаллах кремния, компенсированном γ -квантами и полученными многопроходной очисткой, величина τ составляла 1300 мкс и 1400 мкс, соответственно. Это свидетельствует о том, что в процессе облучения и последующего отжига τ существенно не изменялось. Плотность дислокаций, измеренная по ямкам травления, полученным после обработки образцов в селективном травителе, не превышала 10 см^{-2} . Содержание фоновых технологических примесей золота (N_{Au}), натрия (N_{Na}) и меди (N_{Cu}) определялось методом нейтронно-активационного анализа [3]. Детекторы ионизирующих излучений изготавливались по стандартной поверхностно-барьерной технологии [4].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Типичные результаты измерений, характеризующие примесный состав монокристаллов Si:PЗЭ p-типа проводимости приведены в табл.1. Их анализ подтверждает, что PЗЭ в расплавленной локальной зоне Si, являются эффективным геттером для фоновых технологических примесей, таких как Au, Cu, Na. Их концентрация в Si:Dy была примерно на порядок ниже, чем в контрольном материале. Аналогичный эффект, но в меньшей степени, наблюдался также и для углерода. Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными для Si:PЗЭ, выра-

щенного по методу Чохральского [5]. По всей вероятности, геттерирующий эффект обусловлен эффективным взаимодействием лантаноида с технологическими примесями в зоне расплава. РЗЭ могут образовывать с ними различные комплексы, что препятствует вхождению в монокристалл нежелательных примесей. Последние при перемещении зоны расплава оттесняются к торцевым частям слитка, которые затем отрезаются от монокристалла и не используются для изготовления детекторов.

Таблица 1

Примесный состав монокристаллов Si:Dy n-типа, выращенных методом бестигельной зонной плавкой

Материал	$N_{Au} \cdot 10^{-10}$ см ³	$N_{Cu} \cdot 10^{12}$, см ³	$N_{Na} \cdot 10^{-12}$, см ³
Контр	6.0	12	28
Si:Dy	1.0	1.5	2.0

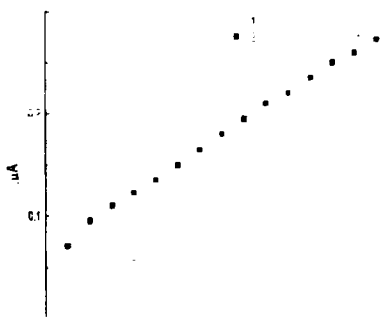


Рис.1. Вольт-амперные характеристики детекторов с площадью окна 1 см², изготовленных из n-Si:Dy (1) и контрольного материала n-типа (2).

На основе исследованных материалов по стандартной поверхностно-барьерной технологии [4] были изготовлены детекторы ионизирующих излучений. На рис.1 представлены обратные ветви вольт-амперных характеристик полученных структур. Для детекторов на базе Si:Dy величина обратного тока была значительно (примерно в 3 раза) меньше, чем у структур, изготовленных из контрольного материала, что свидетельствует о более высоком времени жизни носителей заряда.

Данный эффект можно связать с пониженным содержанием рекомбинационно активных центров в кремнии, легированном лантаноидами.

Энергетическое разрешение (R) детекторов на основе n-Si:Dy было лучше, чем для детекторов, изготовленных из контрольного кремния n-типа, и составило при комнатной температуре 16 и 25 кэВ, соответственно, для α -частиц ²³⁹Pu с энергией 5.4 МэВ. Этот параметр при T=300 К, согласно [6], определяется следующим образом:

$$R^2 = R_n^2 + R_c^2, \quad (1)$$

где R_n – компонента разрешения, связанная с флуктуацией тока; R_c – компонента, связанная с флуктуацией собираемого заряда. В рассматриваемом случае для n-Si: Dy $R_n = 10$ кэВ, а $R_c \sim 13$

кэВ. У детекторов, выполненных на базе контрольного материала, эти компоненты составляли 15 и 20 кэВ, соответственно.

Эксперименты по спектрометрии излучения позволили получить информацию об однородности (R_λ) кремния, легированного Dy, по отношению к потерям заряда при спектрометрии и время жизни носителей (τ_{eff}), проявляющееся при собирании созданного излучением заряда. R_λ и τ_{eff} связаны с однородностью распределения удельного сопротивления (легирующей примеси) и временем жизни неосновных носителей заряда в кремнии [6]:

$$R_c \sim \lambda R_\lambda, \quad \lambda = Q/Q_0 = t_c / \tau_{eff} \quad (2)$$

где λ – величина потерь заряда; Q, Q_0 – собранный и наведенный заряд; t_c – время собирания носителей.

Измерение τ_{eff} проводилось по стандартной методике с применением дополнительного (эталонного) детектора, работающего при постоянном смещении [6], путем измерения потерь заряда при различных напряжениях на исследуемой структуре. Данные сравнивались с τ_{eff} для детекторов, изготовленных на основе легированного и нелегированного лантаноидами кремния.

На рис.2 приведены зависимости потерь заряда от глубины проникновения трека α -частиц за область электрического поля для Si: Dy (кривая 1) и контрольного материала (кривая 2). Наклон прямых пропорционален τ_{eff} . Расчет показал, что для Si: Dy $\tau_{eff} \sim 12$ мкс, что почти на порядок превышает обычные значения τ_{eff} для кремния, выращенного традиционным методом бестигельной зонной плавки (1.7 мкс). Проведенные согласно выражениям (2) расчеты однородности материала дали для Si:Dy достаточно высокие значения $R_\lambda \sim 60\%$, что значительно превосходит параметры структур, изготовленных на основе контрольного материала ($\sim 25\%$).

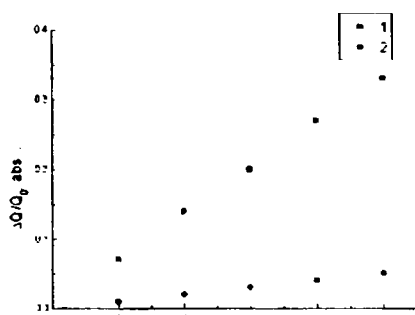


Рис.2. Зависимость относительных потерь заряда от проникновения α -частиц за область поля для Si:Dy (1) и контрольного материала (2) n-типа проводимости.

Измерения, выполненные на детекторах, созданных на основе кремния p-типа проводимости, выявили следующие основные закономерности. Энергетическое разрешение по α -частицам с энергией 5.4 МэВ для детекторов, изготовленных на основе p-Si:Dy, составило 33 кэВ ($R_n = 3.2$ кэВ, $R_c = 9$ кэВ) или 0.6%, тогда как у приборов, вы-

полненных на базе контрольного материала оно достигало 60 кэВ (>1%). Повышение разрешающей способности почти в 2 раза обусловлено увеличением времени жизни неравновесных носителей заряда. Данный эффект в конечном счете проявляется как уменьшение шумов детектора.

Отметим, что близкие к приведенным выше для Si:Dy экспериментальные данные были получены также для кремния, легированного другими исследовавшимися редкоземельными элементами (Er, Gd).

Параметры детекторов толщиной 1900 мкм, изготовленных по стандартной поверхностно-барьерной технологии на основе кремния, компенсированного тормозными γ -квантами (γ -Si) с энергией 20-40 МэВ, и кремния, полученного с помощью многопроходной очистки (n-Si), приведены в табл.2. Энергетическое разрешение детекторов определялось при комнатной температуре по методике описанной выше, для частиц ^{239}Pu .

После облучения тормозными γ -квантами и последующего отжига удельное сопротивление кремния повышалось до ~ 10 кОм.см при практически неизменном высоком времени жизни неосновных носителей (1300 нс), что позволило создать высококачественные детекторы ионизирующих излучений с хорошим энергетическим разрешением (табл.2).

Таблица 2
Характеристики различных видов детекторов

Материал	Площадь окна, см ²	Разрешение, кэВ
n-Si	3,45	31
γ -Si	3,45	29

Было установлено, что детекторы, изготовленные на основе Si, компенсированного тормозными γ -квантами, имеют параметры (разрешение, вольт-амперные характеристики) близкие к параметрам детекторов, изготовленных на n-Si, полу-

ченном многопроходной очисткой. Таким образом, можно заключить, что использование γ -Si для изготовления детекторов ионизирующих излучений является целесообразным. Это позволит снизить стоимость детекторов, поскольку стоимость γ -Si существенно ниже стоимости кремния, полученного многопроходной очисткой

Заключение

Таким образом, легирование кремния лантаноидами в процессе выращивания по методу беспротивления кремния позволяет оптимизировать его параметры (однородность, время жизни) и, как следствие, повысить разрешающую способность изготовленных на его основе детекторов ядерных излучений.

Установлено, что после облучения тормозными γ -квантами и последующего отжига удельное сопротивление кремния повышалось до ~ 10 кОм.см при практически неизменном времени жизни неосновных носителей. Детекторы, изготовленные на основе данного материала, имели высокое энергетическое разрешение (~ 30 кэВ при комнатной температуре для α -частиц ^{239}Pu с энергией 5,4 МэВ), что свидетельствует о перспективности кремния, облученного тормозными γ -квантами с энергией 20-40 МэВ, для изготовления детекторов ионизирующих излучений.

Список литературы

1. Акимов Ю.К., Игнатьев О.В., Калинин А.И., Кушнрук В.Ф. Полупроводниковые детекторы в экспериментальной физике. - М.: Энергоатомиздат, 1989. 344 с.
2. Шлимак И.С. // ФТТ. - 1999. - Т.41, № 5. - С.794.
3. Дутов А.Г., Леушкина Г.В., Комар В.А. Активационный анализ в науке и технике. - Минск. 1984. 84 с.
4. Дирнли Дж., Нортроп Д. Полупроводниковые счетчики ядерных излучений. - М.: Мир, 1966.
5. Borschensky V.V., Brinkevich D.I., Petrov V.V., Prosolovich V.S // Rare earth doped semiconductors. - Pittsburgh, 1993. - P.73.
6. Строкан Н.Б. Физические основы полупроводниковой ядерной спектроскопии: Дис. ...д-ра физ.-мат.наук: 01.04.10/ ЛГУ. - Л-д. 1978. - 238 с.

IONIZING DETECTORS ON THE BASE OF FLOAT-ZONE SILICON

V.S.Prosolovich, Yu.N.Yankovski, D.I.Brinkevich
Byelorussian State University, Nezavisimosty ave., 4, 220050 Minsk, Belarus
phone: 017-2095051, e-mail: prosolovich@bsu.by

Properties of surface-barrier ionizing detectors made on the base of float-zone silicon are described. It was founded that the lanthanoid introducing into the melt results in monocrystal purification from technological impurities (Au, Cu, C, Na) as well as three times increasing of charge minority carriers life-time. Monocrystal homogeneity increasing from 25 to 60%. The resolution of detectors made on the Si:Dy base totals 33 keV at room temperature for α -particles ^{239}Pu with 5,4 MeV energy. That is two times better than for traditional material (60 keV). For n-Si:Dy ionizing detectors resolution reaches 16 keV at analogous conditions. It was shown that silicon irradiation by γ -quantum (20-40 MeV) can be useful at ionizing detectors fabrication.

ДИНАМИКА ВТОРИЧНОГО ТЕПЛОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПАЯНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ ПАЙКЕ РАДИОЭЛЕМЕНТОВ

С.С.Пряхин, В.И.Семашко, Н.К.Толочко, Ю.В.Хлопков

Институт технической акустики НАН Беларуси, пр. Людникова, 13, 210717 г. Витебск, Беларусь, тел.: +375 (212) 24 30 28; e-mail: lkm_ita@vitebsk.by

Экспериментально исследовалась возможность применения измерений потока теплового излучения поверхностью паяного соединения для контроля и управления процессом лазерной пайки. Поток теплового излучения направлялся на фотоприемник и регистрировался с помощью осциллографа. В экспериментах осуществлялась пайка чип-конденсаторов к контактными элементам печатной платы с использованием оловянисто-свинцовых паст. При анализе динамики сигнала теплового излучения выявлены резкие изменения темпов его роста и спада, отвечающих началу и завершению фазовых переходов в припойной массе. Это обеспечивает благоприятные условия для формирования сигнала управления процессом лазерной пайки. Своевременное отключение лазерного нагрева позволяет качественно оплавить припойную массу и исключить ее перегрев. При нарушении режимов пайки временной ход сигнала теплового излучения во время нагрева существенно искажается, что позволяет фиксировать данное событие.

Введение

Технологический процесс пайки широко применяется при сборке изделий радиоэлектронных изделий. Однако ряд традиционных и даже перспективных способов пайки [1] уже не может удовлетворить новым требованиям, отвечающим изменившимся элементной базе и методам монтажа. Они, как правило, не позволяют осуществлять прецизионную пайку, что является насущной необходимостью в условиях возрастающей плотности монтажа. Их применение ведет к недопустимому перегреву элементов и сопровождается недопустимо высокими термомеханическими напряжениями в монтируемых элементах и их сборках.

Отмеченные выше проблемы способна решать пайка лазерным излучением благодаря локальности и кратковременности теплового воздействия. При должном уровне автоматизации и аппаратном обеспечении ее производительность может достигнуть уровня, сопоставимого с групповыми способами пайки (пайкой в линиях панельных излучателей, волной припоя).

При создании оборудования для лазерной пайки необходимо решать схемотехническую задачу мониторинга теплового режима формирования паяного соединения и управления через обратные связи лазерным воздействием. Это необходимо для осуществления полного плавления и последующего нагрева припойной массы в зоне пайки до оптимальных для образования соединений температур. Для решения данной задачи можно применить обработку сигнала вторичного теплового излучения, испускаемого нагреваемым соединением [2-4]. В монтируемых платах, как правило, применяется широкое разнообразие паяных соединений, различающихся массой и геометрическими размерами. Помимо эффективной температуры объекта на характер сигнала теплового излучения, регистрируемого фотоприемником, оказывают влияние геометрическая неоднородность процесса нагрева, а также соотношение размеров изображения самого соединения и фоточувствительной площадки датчика. Все это затрудняет приведение сигнала теплового излучения к температурной шкале. Поэтому для более широкого применения управлять лазерной пайкой целесообразно использовать обработку дополнительной информации, посту-

пающей с фотоприемника, в частности, связанной с динамикой нагрева формируемого соединения в условии его плавления. Исследование особенностей динамики регистрируемого сигнала вторичного теплового излучения паяных соединений в условии лазерной пайки было целью настоящей работы.

Методика исследований

Исследования проводили на экспериментальной установке, в которой источником теплового нагрева являлось воздействие в зону формирования паяного соединения фокусированного излучения непрерывного лазера с внутривибрационным затвором. Длительностью лазерного воздействия управляли, подавая электрический импульс заданной длительности на блок управления открытием затвора. Возникающее при нагреве паяного соединения тепловое излучение проецировалось на фоточувствительную площадку термоохлаждаемого фотоприемника с максимальной фоточувствительностью, соответствующей длине волны 3,6 мкм. В процессе пайки с помощью запоминающего осциллографа осуществляли контроль изменения во времени величины теплового сигнала, поступающего с фотоприемника.

Эксперименты осуществляли в основном с использованием чип-конденсаторов с керамическим корпусом в виде прямоугольного параллелепипеда с размерами в мм: 6×4×1,5. Уровни выходной мощности лазерного излучения составляли ~ 30 Вт. Для пайки применяли припойную пасту на основе мелкодисперсного порошка оловянисто-свинцового сплава с флюсовой компонентой.

При выполнении пайки руководствовались рекомендациями фирмы Philips, регламентирующими размеры контактных площадок, и высоту галтели паяного соединения при пайке чипов (резисторов и конденсаторов) в зависимости от габаритов [1].

Результаты и обсуждение

На рис. 1 изображен временной ход осциллограммы сигнала для оптимального режима процесса пайки. Во времени процесса образования паяного соединения можно выделить следующие временные участки динамики сигнала. На начальном участке I после включения лазера про-

исходит резкое увеличение напряжения ИК-сигнала. За ним следует участок II, - с существенно более медленной скоростью роста ИК-сигнала. Далее следует временной отрезок III, заканчивающийся выключением лазерного нагрева, на котором скорость роста ИК-сигнала в сравнении с участком II резко возрастает. После завершения нагрева сигнал резко падает на временном участке IV. За ним следует длительный временной участок V с существенно медленной скоростью спада сигнала. Далее на участке VI отмечается увеличение скорости спада сигнала.

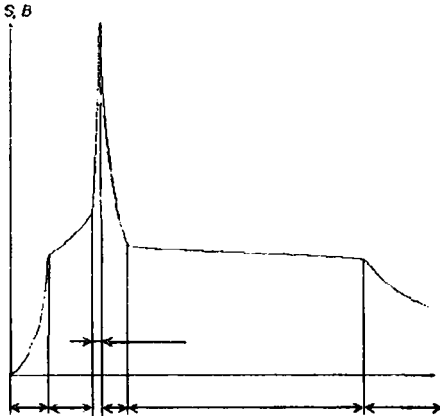


Рис. 1. Фазы динамики сигнала вторичного теплового излучения зоны соединения при лазерной пайке.

Для анализа тепловых процессов при лазерной пайке использовался расчет хода поверхностной температуры в соответствии с кривой чувствительности фотоприемника, полученной с использованием специально созданного источника теплового излучения. Соответствующий график временного хода температур представлен на рис. 2. Для этого рисунка, исходя из теплофизических представлений о формировании паяного соединения, можно дать следующую интерпретацию. Временному начальному участку I отвечает нагрев до начала плавления. При оплавлении припойной пасты на временном участке II в силу высокого уровня энергозатрат, необходимых для плавления припойной массы, и её высокой теплопроводности практически стабилизируется температура поверхности припоя. Дальнейший резкий рост температуры на участке III связан с окончанием процессов плавления припоя. На данном участке происходит перегрев припоя выше температуры плавления. Дальнейшая динамика температуры определяется в основном тепловыми процессами, обеспечивающими охлаждение паяного соединения. При пайке чипа – это сток тепла на его массу. После короткого во времени участка IV, отвечающего интенсивной скорости спада до температуры начала кристаллизационных процессов, следует продолжительный более медленный спад температуры поверхности припойной массы на участке V. Замедление спада обусловлено тем, что в процессе кристаллизации в припое происходит выделение скрытой теплоты, запасенной ранее при плавлении. Теплоотвод в керамику чипа медленный в силу его малой теплопроводности. Поэтому этот временной

участок существенно затягивает процесс кристаллизации. Именно в момент окончания процессов кристаллизации можно говорить о завершении формирования паяного соединения. После кристаллизации в начале участка VI, завершающем термический цикл пайки, происходит резкое возрастание скорости охлаждения паяного соединения.

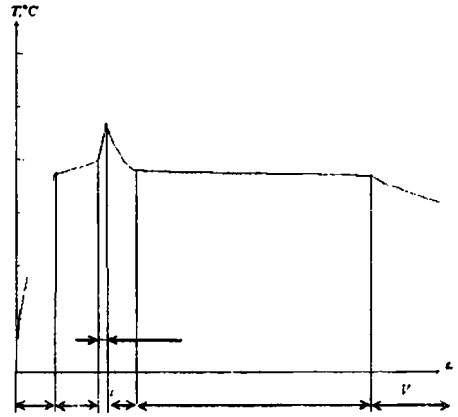


Рис. 2. Динамика во времени t поверхностной температуры T при лазерной пайке, рассчитанная для хода сигнала на рис. 1.

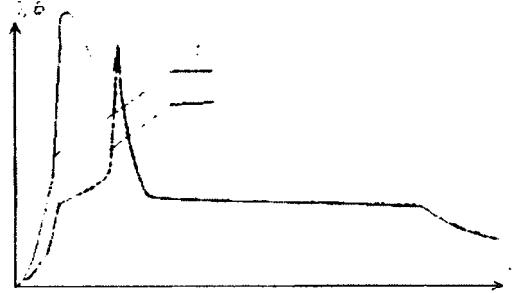


Рис. 3. Сопоставление сигналов: 1 - при превышении пороговой плотности лазерной мощности; 2 - в оптимальном режиме пайки.

Как следует из экспериментов, при пайке недопустимо увеличивать выше определенного критического значения уровень плотности падающей мощности лазерного излучения. При незначительных увеличениях плотности мощности воздействующего излучения путем уменьшения фокусировки пятна лазерного воздействия временной ход ИК-сигнала начинает резко искажаться в сравнении оптимальным режимом (см. рис. 3) в фазах начального нагрева и плавления. По завершении фазы плавления ход сигнала становится близок к оптимальному. При существенном концентрировании во время лазерного нагрева появляются значительные осцилляции величины сигнала.

В экспериментах определялось влияние длительностей лазерного воздействия на качество паяных соединений. Как показывало изучение форм паяных соединений, наилучшие конфигурации обеспечиваются при определенном превышении длительностей лазерного нагрева на 10% в сравнении с необходимой для плавления. Ве-

роятно, такой нагрев создаёт оптимальные текучесть и смачивание припоя во время пайки.

Проведены эксперименты по определению оптимальной длительности лазерного воздействия для двух типов чип-конденсаторов, существенно отличающихся массой и габаритами. Подобранные режимы лазерной пайки приведены в таблице.

Таблица

Экспериментальные результаты при лазерной пайке чипов разных размеров

Размеры чип-конденсатора, мм	4×2,5×1	6×4×1,5	8,5×6×1
Масса чипа, мг	55	195	275
Размер контактной площадки, мм	1,5×4,5	1,8×6	2,3×8
Масса паяного соединения, мг	15	23	38
Высота галтели соединения, мм	0,4-0,6	0,4-0,6	0,4-0,6
Размер пятна воздействия, мм	3×2	4,5×2	4,5×2
Мощность излучения в пятне воздействия, Вт	20	30	30
Длительность лазерного воздействия, мс	120	250	310

Заключение

Результаты экспериментов показывают, что использование особенностей динамики сигнала теплового излучения паяных соединений позволяет чётко фиксировать характерные времена начала и завершения фазовых переходов во время лазерной пайки. Проявляющиеся при этом

резкие изменения сигнала создают благоприятные условия для его последующей обработки и формирования сигнала управления лазерным воздействием.

Мониторинг теплового излучения позволяет отслеживать протекание теплового процесса во время лазерного нагрева.

Несмотря на то, что динамика последующего хода сигнала отвечающего охлаждению и процессам кристаллизации несет информацию о наличии и установлении контакта между элементом и проводниками, использование его информационной обработки в технологии процесса лазерной пайки малопродуктивно. Регистрация и обработка сигнальной информации этого временного участка существенно затягивает процесс пайки. Поэтому для контроля качества сформированных паяных соединений представляется более целесообразным применение отдельной операции лазерного теплового контроля [4], требующей существенно меньших временных затрат.

Список литературы

1. Кундас С.П., Достанко А.П., Ануфриев Л.П., Русецкий А.М., Семашко В.И., Коробченко В.Ф. Технология поверхностного монтажа. Минск: "Армита - Маркетинг, Менеджмент", 2000. 350 с.
2. Менгин Ч.Г., Макклелланд С. Технология поверхностного монтажа. Пер. с англ. - М.: Мир, 1990. 227 с.
3. Хлопков Ю.В., Каменков В.С., Сафронов А.Н. // Электронная промыш. - 1992. - № 5. - С.25.
4. Толочко Н.К., Хлопков Ю.В., Пряхин С.С. // Международный конф. "Лазерная физика и применения лазеров", Минск, Беларусь 14-16 мая 2003. Тезисы. ИФ НАН Беларуси, 2003. - С. 79.

DYNAMICS OF SECONDARY THERMAL RADIATION OF SOLDER JOINTS AT LASER SOLDERING OF RADIOCOMPONENTS

Sergey Pryakhin, Vladimir Semashko, Nikolay Tolochko, Jury Khlopkov

Institute of Technical Acoustics NAS of Belarus, Lyudnikov avenue, 13, 210717. Vitebsk, Belarus,

phone: +375 (212) 24 30 28; e-mail: lkm_ita@vitebsk.by

There have been studied experimentally the opportunity to control and adjust the laser soldering process by measuring thermal radiation flow emitted by soldered joint surface. The flux was directed to photodetector and registered by oscilloscope. In the experiments, chip capacitors were soldered to contact elements of plates using tin-lead pastes. By analyzing the dynamics of thermal radiation signal, there have been revealed the sharp changes in the rate of its increase and decrease at the moments corresponding to the beginning and finishing of phase transitions in soldered mass. It provides favorable conditions to form the signal necessary to control laser-soldering process. Timely switching-off laser radiation heating allows melting soldered mass with require quality and preventing its overheating. When the soldering regimes are violated the thermal signal is sensationally distorted during heating that allow what allows registering given event.

ИОНИЗАЦИОННЫЕ ТОКИ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ ПРИ ВЫСОКОИНТЕНСИВНОМ ИМПУЛЬСНОМ ОБЛУЧЕНИИ

В.Т.Пунин, А.В.Грунин, А.М.Молитвин, Е.И.Бурсикова, А.А.Герасименко,
А.В.Гришин, С.А.Горностай-Польский, С.А.Лазарев, Д.В.Ткачук

Российский Федеральный Ядерный Центр – ВНИИЭФ. 607188, Нижегородская область,
Саров, пр. Мира, 37, РФЯЦ-ВНИИЭФ, ИЯРФ. E-mail: a-molitin@expd.vniief.ru

Одна из причин нарушения работоспособности современных функционально сложных интегральных микросхем связана с тем, что при воздействии импульсного ионизирующего излучения происходит перераспределение потенциалов на внутренних электродах из-за протекания по цепи питания паразитных ионизационных токов. Динамика этих токов определяется напряженностью электрического поля в подложке и её электрофизическими параметрами: временем жизни и подвижностью неравновесных носителей заряда.

В докладе приведены результаты исследований кинетики радиационно-наведённой электропроводности (РНЭ) кристаллов оксида кремния при воздействии короткого (~1 нс) импульса электронного излучения ускорителя БЕТА с мощностью поглощенной дозы в диапазоне от $5 \cdot 10^{12}$ до $2 \cdot 10^{14}$ рад(SiO_2)/с и кристаллов сапфира производства НПО «ЭЛМА» (двух видов) и РАН при воздействии тормозного излучения (ТИ) ускорителей ЛИУ-30 и СТРАУС-2 с длительностью импульсов на половине высоты $\tau_{0,5}$ (15-20) нс и мощностью поглощенной дозы в диапазоне от $5 \cdot 10^8$ до $2 \cdot 10^{13}$ рад(Al_2O_3)/с, а также при воздействии ТИ ускорителя БЕТА ($\tau_{0,5}=0,9$ нс). Зависимость максимального значения РНЭ от мощности поглощённой дозы P , для сапфира производства РАН и сапфира НПО «ЭЛМА» I вида – линейная, а для сапфира НПО «ЭЛМА» II вида и оксида кремния при высокой мощности поглощенной дозы – степенная, с показателями степени $\Delta=0,46 \pm 0,07$ и $\Delta=0,68 \pm 0,06$ соответственно. С увеличением мощности поглощенной дозы (при $P > 10^{12}$ рад(Al_2O_3)/с) в кинетике проводимости обоих типов сапфира заметно влияние процесса рекомбинации носителей заряда. При воздействии короткого ($\tau_{0,5} \sim 1$ нс) импульса ионизирующего излучения становится заметной задержанная компонента РНЭ исследованных диэлектриков. Отмечена нестабильность радиационных характеристик образцов сапфира, изготовленных по разным технологиям. Это обстоятельство накладывает особые требования к технологии изготовления сапфировых подложек интегральных микросхем.

Приведенные в докладе электрофизические параметры подложек современных интегральных микросхем могут быть использованы для оценки перераспределения потенциалов на внутренних электродах из-за протекания паразитных ионизационных токов по цепи питания.

Введение

При облучении диэлектриков ионизирующим излучением (ИИ) происходит возбуждение электронной подсистемы, приводящее к появлению радиационно-наведённой электропроводности (РНЭ). Феноменологически РНЭ можно представить в виде суммы двух компонент: задержанной и мгновенной. Мгновенная компонента РНЭ связана с движением тепловых и надтепловых (нетермализованных) электронов до захвата их ловушкой или до рекомбинации с положительно заряженным центром или дыркой, а задержанная – с термическим переходом носителей заряда из ловушек в зону проводимости за времена, сравнимые с длительностью импульса облучения, и с движением носителей заряда по близко расположенным ловушечным состояниям.

В работе изложены результаты исследований РНЭ оксида алюминия (сапфира) и оксида кремния (кварца). Исследования РНЭ кристаллов сапфира проведены при воздействии импульсов тормозного излучения (ТИ) ускорителей ЛИУ-30 [1] и СТРАУС-2 [2] с длительностью импульса на половине высоты (22-30) нс и мощностью поглощенной дозы ТИ в диапазоне от $5 \cdot 10^8$ до $2 \cdot 10^{13}$ рад(Al_2O_3)/с, а также при воздействии ТИ ускорителя БЕТА ($\tau_{0,5}=0,9$ нс) [3].

Основная часть

Исследовались две группы образцов сапфира площадью $1,0 \times 1,0$ см²:

- толщиной $4,5 \cdot 10^{-2}$ см, изготовленные в НПО «ЭЛМА», с $\epsilon=(10,2 \pm 0,2)$; с напыленными алюми-

ниевыми электродами (образцы I вида) и без напыленных электродов (образцы II вида);

- толщиной $4,9 \cdot 10^{-2}$ см, изготовленные по технологии РАН, с $\epsilon=(11,5 \pm 0,3)$, с напыленными алюминиевыми электродами.

На образцы сапфира второго вида, без напыленных электродов, с обеих сторон по центру были напылены алюминиевые электроды диаметром 0,6 см и толщиной 2 мкм.

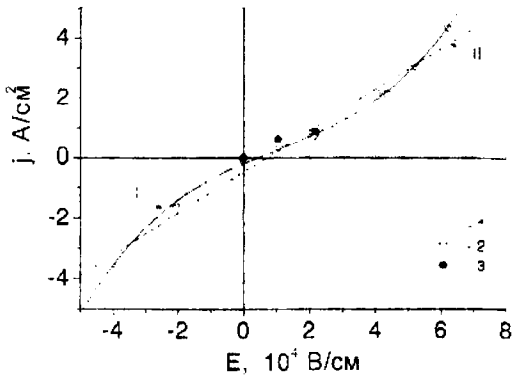
Конструкция устройства для исследований была аналогична конструкции детекторов методики импульсной гамма-дозиметрии (ИГД) [4]. Экспозиционная доза ТИ ускорителей СТРАУС-2 и ЛИУ-30 измерялась термолюминесцентными детекторами на основе стекла ИС-7 в стандартном корпусе [5]. Переход от экспозиционной дозы к поглощенной дозе осуществлялся с помощью методики и программы ЭЛИЗА [6]. Для регистрации формы импульсов ТИ и измерения временных характеристик ТИ ускорителей СТРАУС-2 и ЛИУ-30 использовалась методика импульсной гамма-дозиметрии [4].

Для уменьшения изменения напряженности электрического поля в момент облучения применялся коллиматор, позволявший изменять диаметр облучения. Для создания различной мощности дозы в пластине кварца толщиной 100 мкм использовались фильтры электронов, состоявшие из набора алюминиевых и медных фольг.

Вольт-амперная характеристика (ВАХ) оксида кремния при напряженности электрического поля в диапазоне от $1 \cdot 10^4$ до $3 \cdot 10^5$ В/см является линейной при мощности поглощенной дозы в диапазоне от $1,4 \cdot 10^{13}$ до $1,5 \cdot 10^{14}$ рад(SiO_2)/с. Коэф-

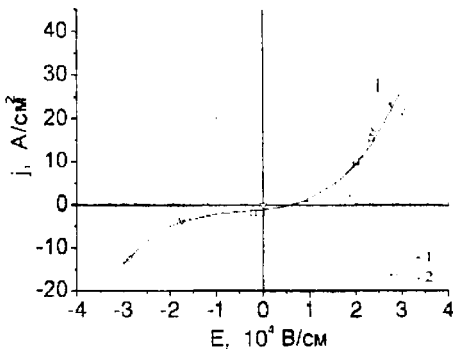
коэффициент радиационной чувствительности $A_e = \sigma/P_e$ оксида кремния находится в диапазоне от $2 \cdot 10^{-17}$ до $5 \cdot 10^{-17}$ (Ом·см·рад(SiO_2)/с) $^{-1}$.

ВАХ образцов сапфира (технологии РАН и НПО «ЭЛМА» I вида) при напряженности электрического поля E в диапазоне от $(-4) \cdot 10^4$ до $6 \cdot 10^4$ В/см нелинейны (см. рис. 1-2). Для образцов, изготовленных по технологии НПО «ЭЛМА», в исследованном диапазоне E можно использовать и линейную зависимость.



1 - образец №1, СТРАУС-2; 2 - образец №2, СТРАУС-2; 3 - образец №2, ускоритель ЛИУ-30, I - интерполяция полиномом третьей степени, II - интерполяция линейная.

Рис.1. Зависимость плотности тока проводимости от напряженности электрического поля для сапфира, изготовленного по технологии «ЭЛМА» первого вида.



1 - образец №1, СТРАУС-2; 2 - образец №2, СТРАУС-2; I - интерполяция полиномом третьей степени.

Рис.2. Зависимость плотности тока проводимости от напряженности электрического поля для сапфира, изготовленного по технологии РАН.

Вычисленная методом наименьших квадратов РНЭ сапфира, изготовленного по технологии «ЭЛМА», равна $(6,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ (Ом·см) $^{-1}$ при мощности поглощенной в Al_2O_3 дозы $P_\gamma = 1,0 \cdot 10^{10}$ рад/с. Коэффициент радиационной чувствительности по мгновенной компоненте РНЭ A_γ ($A_\gamma = \sigma/P_\gamma$) данного вида сапфира равен $(7 \pm 2) \cdot 10^{-15}$ (Ом·см·рад(Al_2O_3)/с) $^{-1}$.

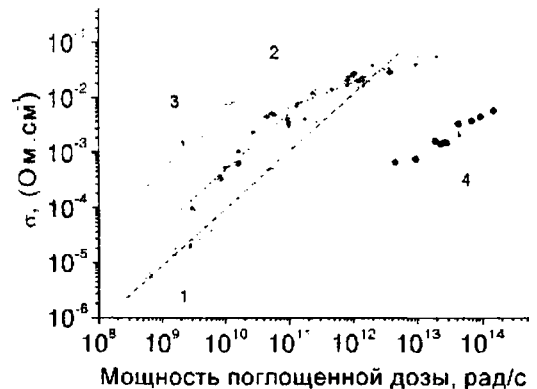
У образцов, изготовленных по технологии РАН, ярко выражены поляризационные эффекты. ТИ генерирует в диэлектрике электронно-дырочные пары, которые в присутствии приложенного электрического поля дрейфуют к электродам, что приводит к разделению заряда. Постепенно носители тока захватываются глубокими ловушками, и диэлектрик приобретает гетерозаряд, имеющий полярность, противоположную

полярности прилегающих электродов. Объемный заряд электронов или дырок создает внутри образца электрическое поле. Поэтому сигнал на полученных осциллограммах (без подачи внешнего напряжения) имеет положительную полярность, в то время как сигнал, полученный при исходном приложенном напряжении $+2000$ В, имел отрицательную полярность. Суммарной поглощенной дозой ~ 1 крад(Al_2O_3) весь накопленный объемный заряд освободить не удалось. Доза, вызывающая распад электретоного состояния (уменьшение тока в образце в «е» раз), приблизительно равна 1 крад(Al_2O_3).

У образцов сапфира, изготовленных по технологии «ЭЛМА», поляризационные эффекты выражены приблизительно в 20 раз слабее.

При невысоких приложенных напряжениях ионизационная проводимость диэлектриков подчиняется зависимости вида $\sigma = B \cdot P_\gamma^\Delta$ [7], где $\Delta = 0,5 \div 1$.

Зависимости РНЭ сапфира и кварца от мощности поглощенной в них дозы показаны на рис.3. При $E \sim 4,0 \cdot 10^4$ В/см ионизационный ток в пластине сапфира, изготовленного по технологии РАН, в 4,2 раза больше, чем в пластине сапфира, изготовленного по технологии «ЭЛМА», поэтому при высоких мощностях ($P_\gamma > 10^{11}$ Р/с) данный тип сапфира не исследовался.



1 - РНЭ сапфира I вида, НПО «ЭЛМА»; 2 - РНЭ сапфира II вида, НПО «ЭЛМА»; 3 - РНЭ сапфира, изготовленного по технологии РАН; 4 - РНЭ кварца.

Рис.3. Зависимости РНЭ сапфира и кварца от мощности поглощенной дозы.

Расчет зависимости $\sigma = B \cdot P_\gamma^\Delta$ для сапфира, изготовленного по технологии РАН, по методу наименьших квадратов дал следующие значения коэффициентов: $\Delta = 1,1 \pm 0,1$ и $B = 5 \cdot 10^{-14}$ при мощности дозы в диапазоне от $5 \cdot 10^8$ до 10^{10} рад(Al_2O_3)/с (кривая 3). Для сапфира, изготовленного по технологии «ЭЛМА» I вида $\Delta = 1,04 \pm 0,04$ и $B = 3,5 \cdot 10^{-15}$ при мощности дозы в диапазоне от $5 \cdot 10^8$ до $3 \cdot 10^{12}$ рад(Al_2O_3)/с (кривая 1); для сапфира II вида $\Delta = 1,0 \pm 0,1$ и $B = 2,2 \cdot 10^{-14}$ при мощности дозы в диапазоне от $3 \cdot 10^9$ до 10^{11} рад(Al_2O_3)/с, и $\Delta = 0,46 \pm 0,07$ и $B = 6,3 \cdot 10^{-8}$ при мощности дозы в диапазоне от 10^{11} до $3 \cdot 10^{13}$ рад(Al_2O_3)/с (кривая 2). При воздействии ИИ с $P_\gamma < 10^{11}$ рад(Al_2O_3)/с зависимость РНЭ сапфира от мощности поглощенной дозы P_γ линейная. Коэффициент радиационной чувствительности РНЭ A_γ ($A_\gamma = \sigma/P_\gamma$) равен

$(6 \pm 2) \cdot 10^{-13}$ (Ом·см·рад(Al_2O_3)/с) $^{-1}$ для сапфира, изготовленного по технологии РАН, $(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-14}$ (Ом·см·рад(Al_2O_3)/с) $^{-1}$ для сапфира, изготовленного по технологии НПО «ЭЛМА» I вида, и $(6 \pm 2) \cdot 10^{-14}$ (Ом·см·рад(Al_2O_3)/с) $^{-1}$ для сапфира, изготовленного по технологии НПО «ЭЛМА» II вида.

При мощности поглощенной дозы в диапазоне от $5 \cdot 10^{12}$ до $1,5 \cdot 10^{13}$ рад(SiO_2)/с зависимость максимального значения РНЭ оксида кремния от мощности поглощенной дозы P_0 имеет вид: $\sigma_{\text{max}} = B \cdot P_0^{\Delta}$, где $\Delta = 0,68 \pm 0,06$ и $B = 1,1 \cdot 10^{-12}$. Размерности: $[\sigma] - \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $[P] - \text{рад}(\text{SiO}_2)/\text{с}$.

В [8] показано, что при мощности поглощенной дозы более 10^{11} рад/с для сапфира и 10^{12} рад/с для кварца появляются нелинейные эффекты, приводящие к изменению формы импульса ионизационного тока и к степенной зависимости ионизационного тока от мощности поглощенной дозы $\sigma \sim P^{\Delta}$, где $\Delta = 0,25 - 0,3$.

С учетом временного разрешения каналов измерения и погрешности оцифровки сигналов при воздействии ТИ ускорителя ЛИУ-30 с мощностью поглощенной дозы $P_{\gamma} < 10^{12}$ рад(Al_2O_3)/с форма импульса ионизационного тока совпадает с формой импульса ТИ. С увеличением P_{γ} в кинетике РНЭ сапфира становится заметным влияние процесса рекомбинации носителей заряда.

Установлено, что при $P_{\gamma} > 10^{12}$ рад(Al_2O_3)/с релаксацию тока проводимости с момента времени $t_0 - 35$ нс можно описать выражением

$$j(t) = \frac{j_0}{1 + \alpha j_0 (t - t_0)}$$

где j_0 – величина тока проводимости в момент набора ~90% поглощенной дозы (в нашем случае, около 35 нс от начала облучения). Наблюдается процесс рекомбинации электронов зоны проводимости с V_k -центрами, при этом концентрация электронов $n(t)$ изменяется как

$$n(t) = \frac{n_0}{1 + Kn_0 (t - t_0)}$$

где K – константа скорости реакции рекомбинации. Из линейности ВАХ следует, что $j_0 = n_0 e \mu E$, где e , μ – заряд и подвижность электрона, E – напряженность электрического поля.

Найденные характеристики образцов сапфира представлены в таблице. Подвижность носителей заряда была принята равной $80 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Объект	$\tau = (\alpha j_0)^{-1}$, нс	α , 10^5 , $\text{см}^2/(\text{А} \cdot \text{с})$	K/μ , 10^{-9} , В·см	K , 10^{-7} , $\text{см}^3/\text{с}$	n_0 , 10^{15} , см^{-3}
Сапфир I вида	2,1	7,5	4,8	3,8	1,2
Сапфир II вида	1,5	8,9	5,7	4,5	1,5

Полученное значение величины K/μ значительно меньше значения K_0/μ , получаемого из известного ланжевеновского соотношения [9]:

$$\frac{K_0}{\mu} = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ В} \cdot \text{см},$$

При воздействии ТИ с $\tau_{0,5} \sim 30$ нс при мощности поглощенной дозы ТИ $P_{\gamma} \sim 10^{12}$ рад/с задер-

жанной компоненты РНЭ (формы импульса ТИ и ионизационного тока совпадают) в пластинах сапфира всех типов не обнаружено.

Исследования задержанной компоненты РНЭ σ_3 в пластине оксида кремния проводились при воздействии электронного пучка ускорителя БЕТА. При изменении напряженности электрического поля E в диапазоне от $1 \cdot 10^5$ до $3 \cdot 10^5$ В/см σ_3 не зависела от E . Задержанная компонента РНЭ пластины оксида кремния $\sigma_3 = 4,3 \cdot 10^{-5}$ (Ом·см) $^{-1}$ при $t = 6$ нс и поглощенной дозе 90 крад. Отношение $\sigma_{\text{мг}}/\sigma_3$ при $E = 1 \cdot 10^5$ В/см приблизительно равно 34. На рис.4 приведены формы ионизационного тока в пластине кварца и электронного импульса ускорителя БЕТА.

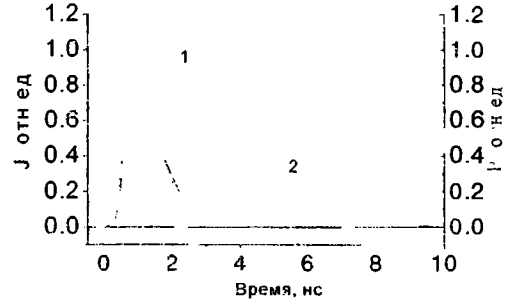


Рис.4. Сравнение формы ионизационного тока (2) в пластине кварца и электронного импульса (1) ускорителя БЕТА.

Полагая, что энергия образования пары для оксида кремния равна $22,2 \text{ эВ}$ ($3 \cdot E_g$), эффективность ионизации $G_0 = 5,9 \cdot 10^{12}$ ($\text{см}^3 \cdot \text{рад}$) $^{-1}$, $\sigma_3 = 4,3 \cdot 10^{-5}$ (Ом·см) $^{-1}$, находим, что подвижность носителей заряда задержанной компоненты РНЭ оксида кремния при $t = 6$ нс может быть оценена снизу как $\mu = \sigma_3 / e n_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Приняв время выноса носителей заряда из пластины кварца равным продолжительности импульса РНЭ кварца (10 нс) (верхняя оценка), получаем, что подвижность носителей заряда $\mu < 1 \cdot 10^{-1} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Исследования задержанной компоненты РНЭ сапфира, изготовленного по технологии «ЭЛМА» II вида, проводились при воздействии импульса ТИ ускорителя БЕТА ($\tau_{0,5} \sim 1$ нс) при $P_{\gamma} \sim 10^9$ рад(Al_2O_3)/с. На рис.5 приведены формы импульса ТИ ускорителя БЕТА и ионизационного тока в пластине сапфира.

РНЭ сапфира достигает максимума, когда накоплено 85% поглощенной дозы. Время жизни

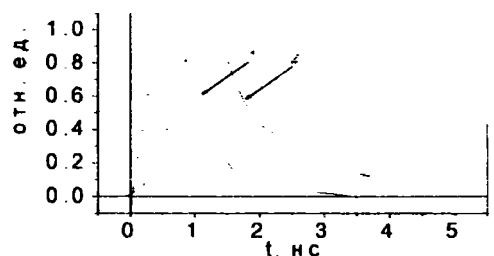


Рис.5. Сравнение формы импульса ТИ (1) ускорителя БЕТА с формой импульса РНЭ сапфира (2).

носителей заряда, оцененное по кривой спада РНЭ, равно $T_{\text{ж}} = (9 \pm 1) \cdot 10^{-10}$ с. С момента времени

$t \sim (3,5 \div 4)$ нс можно говорить о задержанной компоненте РНЭ сапфира, составляющей $\approx 10\%$ от максимального значения РНЭ и продолжающейся в течение времени $\Delta T \approx 12$ нс после генерации неравновесных носителей заряда.

Зная максимальное значение РНЭ сапфира $\sigma_{\max} = (6,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-5} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$, можно оценить снизу подвижность носителей заряда: $\mu = \sigma / e n$, где e – заряд электрона; μ – подвижность носителей заряда; n – концентрация носителей заряда, которая в момент максимального значения РНЭ может быть найдена из уравнения:

$$0 = \frac{dn}{dt} = \frac{6.25 \cdot 10^{13} \cdot \rho \cdot P(t)}{\Delta E} - \frac{n}{T_{ж}}$$

где $P(t)$ – мощность поглощенной дозы в момент максимума РНЭ; $\rho = 4 \text{ г/см}^3$ – плотность сапфира; ΔE – энергия ионизации ($\Delta E \approx 3 \cdot E_0 \approx 20 \text{ эВ}$). Подставляя найденное значение $n = 7 \cdot 10^{12} \text{ см}^3$ в выражение для проводимости, находим, что подвижность свободных носителей заряда в сапфире $\mu \approx 60 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

С другой стороны, кривая спада РНЭ описывается экспоненциальной зависимостью, время жизни носителей заряда практически не зависит от напряженности электрического поля, следовательно, релаксация РНЭ связана с захватом носителей заряда на ловушки. При отсутствии выноса носителей заряда из образца подвижность носителей заряда:

$$\mu \leq \frac{d}{\Delta T \cdot E}$$

где E – напряженность электрического поля в образце; d – толщина образца, ΔT – длительность импульса РНЭ. Находим, что $\mu \leq 100 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$,

IONIZATION CURRENTS IN MICROELECTRONICS DIELECTRIC MATERIALS AT HIGH INTENSITY PULSE IRRADIATION

V. T. Punin, A. V. Grunin, A. M. Molitvin, E. I. Bursikova, A. A. Gerasimenko, A. V. Grishin, S. A. Gornostaj-Pol'ski, S. A. Lazarev, D. V. Tkachuk

Russian Federal Nuclear Center – All-Russia Scientific Research Institute of Experimental Physics, Nizhni Novgorod region, Sarov, Mira Ave., 37, RFNC – VNIIEF, INRP.

Fax: (831-30) 4-55-69. E-mail: a-molitvin@expd.vniief.ru

One of the reasons of operability violation in modern functionally complicated integral microcircuits is associated with a fact that under the effect of pulse ionizing radiation there occurs redistribution of potentials on the internal electrodes due to parasite ionization currents flowing along the supply circuit. The dynamics of these currents is defined by intensity of electric field in a substrate and its physical parameters: life time and mobility of non-equilibrium charge carriers.

The technical paper gives the results of kinetics investigation of radiation induced conduction (RIC) in silicon oxide crystals under the effect of a short (~ 1 ns) pulse of BETA accelerator electron radiation its absorbed dose power lying in the range from $5 \cdot 10^{12}$ to $2 \cdot 10^{14} \text{ rad}(\text{SiO}_2)/\text{s}$. RIC is also studied in sapphire crystals of two types produced by SPA (Scientific Production Association) "ELMA" and RAS (Russian Academy of Sciences) under the effect of LIA-30 and STRAUS-2 bremsstrahlung its pulse duration at half-height being $\sim (15-20)$ ns and power of absorbed dose lying in the range from $5 \cdot 10^8$ to $2 \cdot 10^{13} \text{ rad}(\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{s}$ as well as at the effect of BETA accelerator bremsstrahlung ($\tau_{0.5} = 0.9$ ns). The dependence of the RIC maximal value on the power of absorbed dose P_γ for the sapphire produced in RAS and sapphire produced in SPA "ELMA" (first type) is linear while for the sapphire of the second type produced by SPA "ELMA" and silicon oxide at high absorbed dose power it is of power law their exponents being correspondingly equal to $\Delta = 0.46 \pm 0.07$ and $\Delta = 0.68 \pm 0.06$. With the increase of absorbed dose power (at $P_\gamma > 10^{12} \text{ rad}(\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{s}$) the effect of the process of charge carriers recombination is noticeable in conduction kinetics of both sapphire types. Under the effect of a short ($\tau_{0.5} \sim 1$ ns) pulse of ionizing radiation the RIC delayed component of the investigated dielectrics becomes noticeable. The instability of radiation characteristics of sapphire samples produced basing on different technologies is noted. This circumstance imposes particular obligations on the technology of producing sapphire substrates of integral microcircuits.

The given in the paper electro-physical parameters of substrates of modern integral microcircuits can be used to evaluate redistribution of potentials on the internal electrodes because of parasite ionization currents flowing along the power circuit.

Используя значения задержанной компоненты РНЭ сапфира в момент окончания импульса ТИ ($\sigma_3 = 4 \cdot 10^{-6} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$) и поглощенной в сапфире дозы, можно получить еще один нижний предел подвижности носителей заряда: $\mu > 40 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Таким образом, подвижность носителей заряда в сапфире при воздействии наносекундного импульса ТИ находится в диапазоне от 40 до 100 $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Заключение

Приведенные в докладе электрофизические параметры подложек современных интегральных микросхем могут быть использованы для оценки перераспределения потенциалов на внутренних электродах из-за протекания паразитных ионизационных токов по цепи питания.

Список литературы

1. Павловский А.И. и др. // ПТЭ. - 1998. - №2. - С.13.
2. Гордеев В.С. и др. // Тр. ВНИИЭФ, 2002. вып.1, с.402.
3. Белкин Н.В. и др. // ПТЭ. - 1987. - №6. - С.133.
4. Терентьев Н.И. и др. // ВАИТ. Сер. ФРВ на РЭА. - 1999. - Вып.3-4. - С.167.
5. Бочвар И.А. и др. Метод дозиметрии ИКС. - М. Атомиздат, 1977.
6. Донской Е.Н. // ВАИТ. Сер. Математическое моделирование физич. процессов. - 1993. - № 1. - С.3.
7. Попов В.Д. Радиационная физика приборов со структурой металл-диэлектрик-полупроводник. М.: Изд. МИФИ, 1984. - С.80.
8. Громов В.Т., Шукайло В.П. // ВАИТ. Сер. ФРВ на РЭА. - 1999. - Вып.1-2. - С.25.
9. Тютнев А.П. и др. Радиационная электрофизика органических диэлектриков. М.: Энергоатомиздат, 1989.

ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ПРИ СОЧЕТАНИИ ПРОЦЕССОВ АЗОТИРОВАНИЯ И ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ТИТАНОМ, ХРОМОМ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА

С.И.Сидоренко¹⁾, Е.В.Иващенко¹⁾, В.Ф.Мазанко²⁾, Г.Г.Лобачёва¹⁾, Д.В.Мионов³⁾,
Е.Н.Храновская¹⁾

¹⁾ *Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт", пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056, тел. 454-97-74, факс. 236-09-92, e-mail: Sidorenko@uap.ntu-kpi.kiev.ua*

²⁾ *Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, пр. ак. Вернадского, 36, г. Киев, Украина, 03142, тел. 424-05-31*

³⁾ *Самарская Государственная сельскохозяйственная академия, г. Самара, Россия*

Методами микроструктурного, микродюретрического, автордиографического и фазового рентгеноструктурного анализов исследован процесс формирования поверхностных слоев при комбинированной обработке – азотировании и электроискровом легировании (Ti, Cr) сплавов железа с титаном и хромом. Установлено, что сочетание процессов электроискрового легирования и азотирования приводит к образованию на поверхности образца легированного слоя с более высокой микротвердостью в сравнении с электроискровым легированием на воздухе и в среде пропан-бутана. Наибольшие значения микротвердости легированного слоя достигаются при электроискровом легировании титаном в углеродосодержащей среде с последующим азотированием и составляют 10 ГПа. Такое увеличение микротвердости может быть связано с насыщением углеродом легированного слоя из газообразной среды и образованием мелкодисперсных карбидов легирующих элементов, частиц интерметаллидов (Fe₂Ti, FeCr) и образованием мартенситных структур в процессе быстрого охлаждения. Методом меченых атомов исследовано влияние легирующих элементов (титана и хрома) в сплавах железа на перераспределение радиоактивного изотопа никеля ⁶³Ni в поверхностных слоях. Автордиографическим методом выявлено, что в сплавах железа с 1 масс. % титана и 1,5 масс. % хрома глубина проникновения никеля при электроискровом легировании после предварительного азотирования существенно больше (450 и 300 мкм), чем в техническом железе (170 мкм). Этот эффект может быть связан с возникновением напряжений и увеличением периода решетки α-твердого раствора за счет различия атомных радиусов железа и легирующих элементов.

Введение

Основные достоинства метода электроискрового легирования состоят в возможности переноса на обрабатываемую поверхность любых токопроводящих материалов, а также в высокой прочности сцепления упрочненного слоя с основой и возможности локального нанесения покрытий без заметной деформации деталей [1]. Более полно раскрыть потенциальные возможности методов, в которых используются высококонцентрированные потоки энергии, позволяет использование комбинированной обработки, которая заключается в последовательном проведении нескольких процессов [2-5].

Данная работа посвящена исследованию процессов комбинированной обработки, состоящих из двух стадий: электроискрового легирования хромом и титаном в углеродосодержащей среде и последующего или предварительного азотирования.

Микродюретрическим, микроструктурным, и фазовым рентгеноструктурным анализом был исследован поверхностный слой после комбинированной обработки железа. Для изучения перераспределения атомов поверхностного слоя был использован метод радиоактивных изотопов - автордиография. Исследовалось распределение изотопа никеля ⁶³Ni, предварительно нанесенного электролитическим способом на поверхность образцов.

Для исследования были выбраны двойные модельные сплавы железа с 1 масс. % титана, 1,5 масс. % хрома и техническое железо.

Электроискровое легирование с предварительным азотированием

Предварительное азотирование образцов проводилось при температуре 853 К в течение двух часов в атмосфере, содержащей 20 % аммиака и 80 % аргона.

Последующее электроискровое легирование карбидообразующими элементами – титаном (хромом) проводилось в углеродосодержащей среде (пропан-бутане) при силе тока 2 А, напряжении 50 В в течение 5 минут.

Микродюретрическим анализом установлено, что микротвердость железа после электроискрового легирования титаном (9 ГПа) значительно превышает значения микротвердости железа, легированного хромом (5 ГПа) (рис. 1).

Вероятно, повышение микротвердости легированного слоя при электроискровом легировании в пропан-бутане, связано с диффузией углерода как в материал анода, так и в расплавленную часть легированного слоя на катоде и с образованием мелкодисперсных карбидов легирующего элемента и твердых растворов внедрения на основе железа и легирующего элемента с последующим образованием мартенситных структур в процессе быстрого охлаждения.

Поскольку титан один из самых активных карбидообразующих элементов, его активность при взаимодействии с азотом и углеродом значительно больше, чем у хрома. При электроискровом легировании титан интенсивно взаимодействует с атомами углерода и с атомами азота, который находится в твердом растворе предварительного азотированного α-железа. В результате

этого взаимодействия могут образоваться мелко-дисперсные карбиды и нитриды титана, которые приведут к повышению микротвердости легированного слоя. Меньшая микротвердость слоя, легированного хромом, может быть связана с тем, что хром менее активно взаимодействует с атомами углерода и азота.



Рис. 1. Микротвердость железа после электроискрового легирования с предварительным азотированием: а – титановый анод; б – хромовый анод

Электроискровое легирование с последующим азотированием

После изменения последовательности проведения стадий комбинированной обработки (электроискровое легирование с последующим азотированием) при неизменных параметрах и продолжительности процессов микродюрометрический анализ исследуемых образцов показал, что поверхностное легирование титановым электродом способствует повышению микротвердости в диффузионной зоне в значительно большей степени (до 10 ГПа), нежели легирование хромовым анодом (до 8 ГПа).

Высокая микротвердость в легированном слое после проведения такого комбинированного процесса может быть обусловлена тем, что распределение материала в этом слое имеет очень большую концентрационную неоднородность, как по глубине, так и в плоскости параллельной поверхности образца. Локальные объемы, обогащенные титаном, при последующем азотировании, могут образовывать участки с большим количеством включений нитрида титана с высокой микротвердостью. Это подтверждают данные рентгенофазового анализа. В поверхностном слое выявлены фазы TiN, γ' -фаза (Fe_4N). В локальных объемах, в которых концентрация титана меньше, могут образовываться частицы нитрида железа γ' -фазы (Fe_4N).

Перераспределение изотопа никеля ^{63}Ni в процессе электроискрового легирования

Методом автордиографии были исследованы сплавы железа с 1,0 масс. % титана и 1,5 масс. % хрома после азотирования при температуре 853 К в течение двух часов и последующего электроискрового легирования титановым анодом в среде пропан-бутана. Фотометрические кривые приведены на рис. 2. Максимальная глубина проникновения радиоактивного никеля в поверхностном

слое сплава железа с 1 масс. % титана составляет 450 мкм, а сплава железа с 1,5 масс. % хрома – 310 мкм.

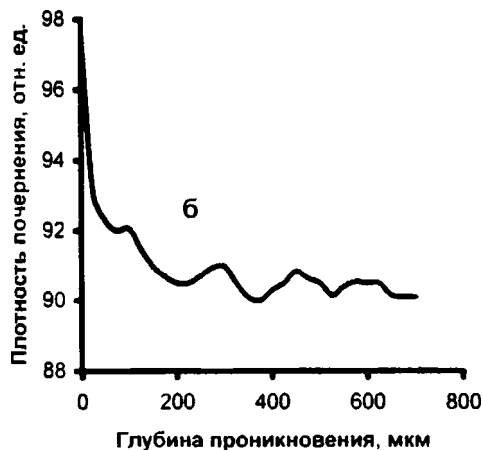
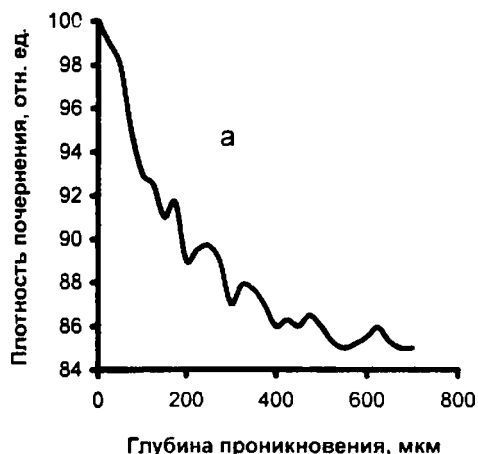


Рис. 2. Фотометрические кривые сплавов железа после электроискрового легирования титаном с предварительным азотированием: а – Fe + 1,0 масс. % Ti; б – Fe + 1,5 масс. % Cr

Такая глубина проникновения ^{63}Ni , на наш взгляд, обусловлена тем, что при электроискровом легировании происходят импульсные высокоэнергетические процессы, которые сопровождаются большими температурными градиентами и, вероятно, возникновением ударных волн. В результате этого может увеличиваться плотность дислокаций, что и будет способствовать проникновению поверхностных атомов, в том числе и никеля, в глубину образца.

При образовании растворов замещения железо-титан и железо-хром происходит искажение решетки, увеличение периода решетки α -твердого раствора железа и возникновение напряжений за счет разницы атомных радиусов железа и легирующих элементов. На наш взгляд, это может способствовать большой глубине проникно-

вения никеля в процессе электроискрового легирования.

В предварительно азотированных сплавах железа с титаном и хромом в диффузионной зоне возникают микродисперсные нитриды, которые тоже приводят к возникновению напряжений и искривлению решетки. Это будет способствовать ускорению диффузии атомов никеля внутрь образца. Этим можно объяснить большую глубину проникновения ^{63}Ni в предварительно азотированные сплавы железа, чем в неазотированные. В железе не возникают мелкодисперсные карбиды, и микронапряжения не будут иметь значительную величину, что не способствует возникновению развитой дислокационной структуры. Поэтому глубина диффузии никеля в железе будет меньше.

Заключение

Установлено, что комбинированная обработка железа (электроискровое легирование с после-

дующим или предварительным азотированием) приводит к образованию на поверхности образцов легированных слоев с микротвердостью до 10 ГПа. Авторадиографическим анализом выявлено, что наличие легирующих элементов (титана и хрома) в сплавах железа способствует ускорению диффузии никеля вглубь образца при электроискровом легировании.

Список литературы

1. *Верхогуров А. Д., Муха И.М.* Технология электроискрового легирования металлических поверхностей. - К.:Техніка, 1982. 184 с.
2. *Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Факторович А.А.* // ЭОМ. - 1991. - № 4. - С. 28.
3. *Чудина О.В., Петрова Л.Г., Боровская Т.М.* // МИТОМ. - 2002. - № 4. - С. 20.
4. *Соловьев В.В., Астапова Е.С., Агапатов В.А.* // ФизХОМ. - 2002. - № 6. - С. 73.
5. *Мулин Ю.М.* // ФизХОМ. - 2002. - № 4. - С. 80.

FORMING OF FERROUS ALLOYS SURFACE LAYER BY COMBINATION OF NITRIDING AND ELECTROSPARK ALLOYING BY CHROME AND TITANIUM AND CERTAIN PROPERTIES OF THE AFORE-MENTIONED LAYER

S.I.Sidorenko¹⁾, E.V.Ivaschenko¹⁾, V.F.Mazanko²⁾, G.G.Lobachova¹⁾,
D.V.Mironov³⁾, E.N.Khranovskaia¹⁾

¹⁾National Technical University of Ukraine "Kiev Polytechnical Institute"

pr.Pobedi, 37, g. Kiev, Ukraine, 03056, tel. 454-97-74, fax 236-09-92, e-mail: Sidorenko@uap.ntu-kpi.kiev.ua

²⁾G.V. Kurdumov Metalphysics Institute NAS of Ukraine, pr. Ac. Vernadski, 36
g. Kiev, Ukraine, 03142, tel. 424-05-31

³⁾Samara State Agricultural Academy, g. Samara, Russia

Processes of forming of surface layers of Fe-Ti and Fe-Cr alloys under combination of nitriding and electrospark alloyage by Ti and Cr were investigated by methods of microstructural, microdurometrical, autoradiographical and phase-roentgenostructural analysis. Investigations confirmed that combination of electrospark alloyage and nitriding treatments leads to elevation of alloyed layer microhardness in comparison with that obtained by electrospark alloying in propane – butane medium. The highest level of alloyed layer microhardness was provided by titanium electrospark alloyage in carburized medium and subsequent nitriding and amounts to 10 GPa. Such microhardness elevation may be associated with saturation of alloyed layer from carbonized gaseous medium and formation of fine-grained carbides of alloying elements, intermetallic particles (Fe₂Ti, FeCr) and formation of martensite-type structures while accelerated cooling. Investigation of alloying elements (Ti or Cr) influence on redistribution of radioactive ^{63}Ni isotope in surface layers was conveyed by labeled atoms method. The autoradiography method reveals that nickel penetration depth during electrospark alloying after preliminary nitriding is substantially greater in ferrous alloy with 1mass% of Ti (450 microns) and alloy with 1.5 mass% of Cr (300 microns) than that in armco iron (170 microns). The effect can be connected with developing of stresses and increase of a lattice period of α -solid solution caused by difference in atomic dimensions of alloying elements and Fe.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ ГЕРМАНИЕМ

И.И.Ташлыкова-Бушкевич¹⁾, Е.С.Гутько²⁾, В.Г.Шепелевич²⁾

¹⁾ Учреждение образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники", ул. П. Бровки 6, 220013, г. Минск, Беларусь, e-mail: iya_tb@mail.ru,

²⁾ Белорусский государственный университет, пр. Ф. Скорины 4, 220050 г. Минск, Беларусь

Структура и состав быстрозатвердевших сплавов Al-Ge в интервале концентраций германия от 0.4 до 10.0 ат. %, исследованы методами РОР и измерения микротвердости на приборе ПМТ-3. Послойный элементный анализ сплавов позволил установить неравномерное содержание германия в приповерхностной области образцов. Наблюдается зависимость глубинных профилей германия от фазового состава фольг.

Введение

Методы сверхбыстрой закалки из расплава (СБЗР) интенсивно изучаются последние два десятилетия. При этом исследуется взаимосвязь режимов получения, состава, структуры и свойств быстрозатвердевших (БЗ) сплавов. Изменение структуры и фазового состава сплавов в результате СБЗР позволяет управлять эксплуатационными характеристиками алюминиевых сплавов [1]. Нами установлены общие закономерности неравномерного распределения легирующих элементов в приповерхностных областях БЗ фольг сплавов Al-Fe; Co; Ni; Cu; Ge; Sb [2-6]. Для БЗ фольг сплавов Al-Fe; Co; Cu; Sb дополнительно получено, что при увеличении измеренной средней концентрации легирующего элемента в сплаве происходит снижение степени обогащения тонкого (0,02-0,03 мкм) приповерхностного слоя, контактирующего с подложкой, в зависимости от наличия выделений вторых фаз [6]. В поверхностном слое толщиной до 1.2 мкм фольг изученных сплавов наблюдается рост измеренной концентрации легирующих элементов с глубиной [2-6].

В сплавах Al-Ge, как было установлено ранее в [7], при концентрации германия выше 1,2 ат. % в результате СБЗР (скорость охлаждения расплава $\sim 10^6$ К/с) образуются две метастабильные фазы γ_1 и γ_2 , стабильные до 180 и 300 °С соответственно. Данные рентгеноструктурного анализа указывают на то, что содержание γ -фаз возрастает с концентрацией германия в фольгах. Цель настоящей работы – изучить особенности структуры и состава БЗ сплава Al-5.0Ge (ат. %) в сравнении с ранее изученными БЗ слаболегируемыми сплавами Al-xGe (x=0.4; 1.6; 2.4; 3.2 ат. %). Отметим, что применение ядерно-физического метода резерфордовского обратного рассеяния (РОР) для анализа БЗ сплавов алюминия в совокупности с компьютерным моделированием позволяет исследовать распределение растворенных элементов по глубине БЗ фольг, полученных при одинаковых технологических условиях, определить элементный и количественный послойный состав образцов с высокой точностью [2, 8].

Методы исследования

Сплавы Al-0.4; 1.6; 2.2; 2.4; 5.0; 10.0 % Ge (ат. %) были получены сплавлением смеси компонентов в индукционной печи. Метод получения БЗ фольг при скорости охлаждения расплава не

ниже 10^6 К·с⁻¹ описан в [3]. Фольги имели толщину 30-60 мкм и ширину 5-10 мм. Состав и структура приповерхностной области образцов, контактирующей с цилиндром, исследовались методом РОР ионов ⁴He с энергией 1.9 МэВ. Спектры обратного рассеяния (ОР) обрабатывались с использованием компьютерной моделирующей программы RUMP [9]. Погрешность определения состава методом РОР составляла 3 %. При изучении термической стабильности БЗ сплавов измеряли микротвердость H_{μ} отожженных фольг. Отжиги проводились последовательно, а именно отжигу при более высокой температуре предшествовал отжиг при более низкой температуре. Измерения микротвердости сделаны для всех фольг на приборе ПМТ-3 с относительной погрешностью до 4 %. Нагрузка была 20 гр, время нагрузки - 10 сек. Изотермический отжиг выполняли при постоянных температурах в течение часа при каждой температуре. Изохронный отжиг фольг проводился от комнатной температуры до 500 °С через 30-40 °С с выдержкой 20 мин при каждой температуре.

Обсуждение результатов

Типичный профиль распределения германия по глубине фольг сплава Al-5.0Ge, полученный при моделировании спектров ОР, представлен на рис. 1. Установлено, что германий распределен неравномерно в изученной поверхностной области фольг. Концентрация германия C_{Ge}^{ax} в тонком приповерхностном слое фольг повышена и составляет 5.8 ат. %. Определено, что в тонком приповерхностном слое содержится в 1.3 раза больше германия, чем на глубине 2.0 мкм. Средняя концентрация германия C_{Ge} в исследованном объеме поверхности согласуется с расчетной.

Увеличение глубины анализа до 2,0 мкм по сравнению с исследованием ранее поверхностных слоев сплавов Al-Ge до 1.1 мкм показало, что, начиная с глубины около 1.2 мкм, происходит снижение содержания германия. Отметим, что причиной того, что в тонком приповерхностном слое фольг формируется избыток германия, по-видимому, является образование комплексов атом легирующего элемента – вакансия [10-12]. Как следствие, атомы германия перемещаются вакансиями в направлении поверхности фольг и границ зерен, которые являются стоком для вакансий.

Вид профиля распределения германия в об-

ласти поверхности сплава Al-5.0Ge на рис. 1 качественно отличается от профилей, определенных в [2, 3] при изучении слабелегированных сплавов Al-Ge. Сравнение полученных результатов показывает, что при повышении концентрации германия в сплаве до 5,0 ат. % степень обогащения тонкого приповерхностного слоя, контактирующего с цилиндром, снижается. Определенное ранее в интервале концентраций 0.4-3.2Ge отношение C_{Ge}^{max}/C_{Ge} в фольгах сплавов Al-Ge составляло 2.0. Для сплава Al-5.0Ge это отношение равно 1.0. Известно, что при используемых условиях закалки растворимость германия в алюминии достигает 1.8 ат. % [7]. Можно предположить, что в слабелегированных сплавах Al-Ge, содержащих вторые фазы, изменение относительного содержания легирующего элемента C_{Ge}^{max}/C_{Ge} незначительно из-за сравнительно малого количества выделений вторых фаз γ при содержании германия до 3.2 ат. % включительно.

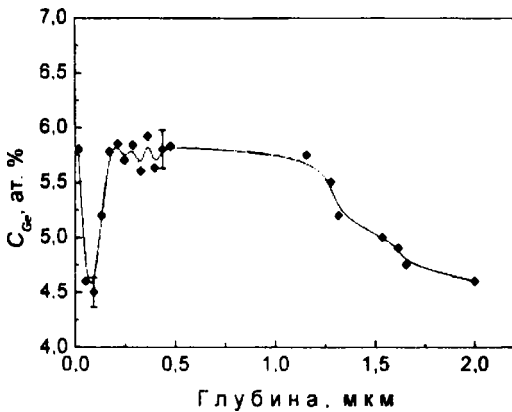


Рис. 1. Глубинный график распределения германия в БЗ фольгах сплава Al-5.0Ge, определенный методом POP.

БЗ сплавы Al-Ge подвергались изохронному отжигу, рис. 2а. Снижение микротвердости сплава Al-0.4Ge при отжиге незначительно. Для сплавов Al-1.6; 2.4Ge микротвердость практически не изменяется при нагреве до 180 °С и незначительно снижается при дальнейшем повышении температуры отжига. Для сплавов Al-5.0; 10.0Ge в интервале температур от 80 до 180 °С наблюдается рост микротвердости, рис. 2б. Дальнейшее увеличение температуры отжига до 300 °С приводит к уменьшению H_v . Также был проведен изотермический отжиг фольг сплава Al-5.0Ge при температурах 75, 140, 240, 320 и 400 °С, рис. 2б. Изменение микротвердости фольг при изотермическом отжиге согласуется с поведением H_v при изохронном отжиге.

Влияние стабильности фаз γ_1 и γ_2 на изменение физических свойств и структуры быстрозатвердевших сплавов Al-5.0; 10.0Ge было исследовано нами в работе [13] методами измерения удельного электросопротивления и дифференциальной термоздс, а также POP. Было определе-

но, что фазовые превращения в сплавах Al-Ge, включая распад γ_1 -фазы, в интервале температур отжига от 80 до 200 °С, вызывающие изменение физических свойств, не приводят к принципиальному изменению структуры фольг: установленный характер распределения элементов по глубине образцов остается неизменным. Оригинальные результаты показывают, что в БЗ сплаве Al-5.0Ge присутствует достаточное количество выделений γ_2 фазы, распад которой, по-видимому, определяет аномально высокую (40.0 ат. %) в приповерхностной области фольги концентрацию германия в образцах, отожженных при 500 °С.

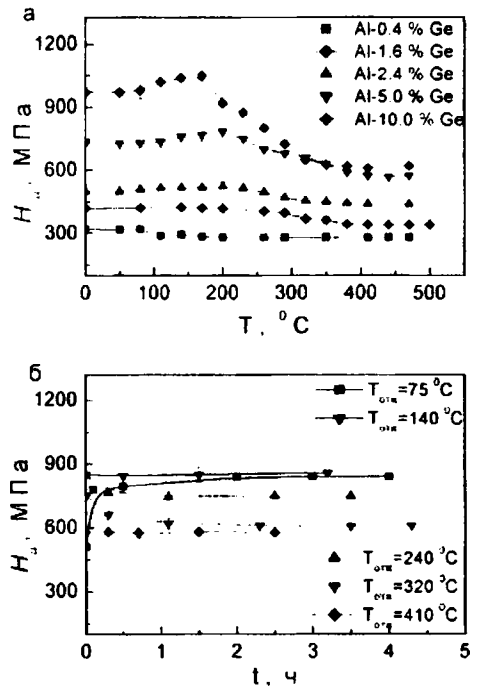


Рис. 3. Изменение микротвердости H_v фольг сплавов Al-Ge при отжиге: изохронный отжиг сплавов Al-Ge (а) и изотермический отжиг сплава Al-5.0Ge (б).

Полученные результаты изменения микротвердости БЗ сплавов Al-Ge в результате отжига согласуются с данными рентгеноструктурного анализа для сплавов с содержанием германия от 0.4 до 10.0Ge [7]. Отжиг до 200 °С приводит к увеличению микротвердости фольг с содержанием германия выше 2.4 ат. %, рис. 2а, что связано с образованием кластеров германия [14]. При отжиге БЗ сплавов Al-Ge с температурой, начиная от 180 °С и выше, происходит распад пересыщенного твердого раствора на основе алюминия, метастабильных γ -фаз и увеличение среднего размера зерна. Данные факторы, а также протекание рекристаллизации [15] приводят к уменьшению микротвердости сплавов. Тенденции увеличения степени изменения микротвердости образцов при росте содержания германия в сплавах в случае изохронного отжига сплавов в интервале от 180 до 300 °С указывают на возрастание количества фаз γ в фольгах. Поэтому на основе результатов

настоящего исследования, а также данных [13] можно заключить, что обнаруженный факт различия степени обогащения тонкого приповерхностного слоя поверхности сплава Al-5.0Ge и слаболегированных сплавов Al-Ge, вероятно, обусловлен увеличением числа включений метастабильных γ -фаз при возрастании содержания германия в сплаве до 5.0 ат. %.

Заключение

Установлено, что легирующий элемент германий распределен неравномерно в приповерхностной области (до 2.0 мкм) фольг сплава Al-5.0Ge. Определено обогащение тонкого приповерхностного слоя фольг сплава германием (5.8 ат. %). Показано, что при увеличении концентрации легирующего элемента в сплавах Al-Ge до 5.0 ат. % происходит снижение степени обогащения тонкого приповерхностного слоя, контактирующего с подложкой, а также увеличивается количество выделений метастабильных фаз γ в фольгах.

Данная работа частично финансируется БРФФИ. Один из авторов (И.И. Т.-Б.) благодарен В.С. Куликаускасу (НИИЯФ МГУ, г. Москва, Россия) за содействие при проведении экспериментов с использованием метода POP.

Список литературы

1. Zheng H., Ma W., Zheng C., Guo X., Li J. // Mater. Sci.

Eng. A. – 2003. – Vol. 355. – P.7.

2. Tashlykova-Bushkevich I.I., Shepelevich V.G. // J. Alloys and Compounds. – 2000. – Vol. 299. – P.205.

3. Ташлыкова-Бушкевич И.И., Шепелевич В.Г. // ФизХОМ. – 2000. - № 4. – С.99.

4. Ташлыкова-Бушкевич И.И. // ФизХОМ. – 2002. – № 5. – С.76.

5. Ташлыкова-Бушкевич И.И., Куликаускас В.С., Веш В., Вендлер Э., Грётцшель Р., Шепелевич В.Г. // ФизХОМ. – 2004. – № 3. – С.75.

6. Ташлыкова-Бушкевич И.И. // Быстрозакаленные материалы и покрытия: Сб. докл. 3-ьей Всероссийской научно-техн. конф. – М., 2004. – С.23.

7. Ташлыкова-Бушкевич И.И., Шепелевич В.Г., Гутько Е.С. // ФизХОМ. – 2002. – № 3. – С.79.

8. Tashlykova-Bushkevich I.I. // Vacuum. – 2005. – Vol. 78, № 2-4. – P.529.

9. Doolittle L. N. // Nucl. Instr. and Meth. - 1985. - Vol. B9. - P.344.

10. Pleiter F., Hohenemser C. // Phys. Rev. B. – 1982. – Vol. 25, № 1. – P.106.

11. De Haas M., de Hosson J.Th.M. // Scripta Mater. – 2001. – Vol. 44. - P.281.

12. Brokman A. // Acta Metall. Mater. – 1987. – Vol. 35, № 2. – P.307.

13. Ташлыкова-Бушкевич И.И., Коласик М. // New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation: Proceeding IV International conference. – Poland, 2005. – P.175.

14. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974, 384 с.

15. Василевич Е.Ю., Гутько Е.С., Шепелевич В.Г. // Вестник БГУ, сер. 1. – 2000. – С.29.

CHANGE IN STRUCTURE AND COMPOSITION OF RAPIDLY SOLIDIFIED ALUMINIUM ALLOYS WITH GERMANIUM DOPE

I.Tashlykova-Bushkevich¹, E.Gutko², V.Shepelevich²

¹Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki Str. 6, 220013 Minsk, Belarus, e-mail: iya_tb@mail.ru ,

²Belarusian State University, Scoryna Ave. 4, 220050 Minsk, Belarus

Structure and composition of rapidly solidified Al-Ge alloys in an interval of concentration from 0.4 up to 10.0 at. % Ge have been investigated by RBS method and measurements of microhardness using PMT-3 apparatus. The level-by-level element analysis of alloys has allowed to establish the irregular Ge distribution in the foil surface layer up to 2.0 μm . Dependence of germanium depth profiles from foil phase composition were observed.

ЛАЗЕРНОЕ ТЕРМОРАСКАЛЫВАНИЕ ХРУПКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПО ЗАМКНУТЫМ КРИВОЛИНЕЙНЫМ КОНТУРАМ

С.В.Шалупаев, Е.Б.Шершнев, Ю.В.Никитюк, А.А.Серета
 УО «Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины»,
 246019 ул. Советская 104, г. Гомель
 shalupaev@gsu.unibel.by, тел: 375 0232 57 65 57
 nikitjuk@gsu.unibel.by, тел: 375 0232 57 54 65

Данное сообщение посвящено анализу результатов, полученных при исследовании обработки методом управляемого лазерного термораскалывания хрупких неметаллических материалов по замкнутым криволинейным контурам. В работе приведено описание разработанных авторами технических приемов, обеспечивающих качественное улучшение технологии существующей в настоящее время. Выполнен расчет термоупругих полей формируемых в обрабатываемом материале в результате его обработки по круговому контуру.

Введение

Важным направлением применения лазеров в технологических целях являются процессы высокоточного разделения методом термораскалывания хрупких неметаллических материалов. Первые сообщения по данной тематике датируются концом 70-ых [1]. Широкое распространение методы лазерного термораскалывания хрупких неметаллических материалов получили в Советском Союзе в 80-ых годах [2,3]. Наиболее эффективным методом прецизионного лазерного разделения хрупких неметаллических материалов является управляемое лазерное термораскалывание (УЛТ) [4]. Отличительной особенностью УЛТ является то, что разделение материала происходит за счет образования микротрещины под действием напряжений растяжения, возникающих при поверхностном нагреве материала лазерным излучением и последующем охлаждении зоны нагрева с помощью хладагента.

Необходимо отметить, что у данной технологии есть ограничения, затрудняющее ее использование при термораскалывании хрупких неметаллических материалов по замкнутым криволинейным траекториям. Дело в том, что при резке по замкнутому криволинейному контуру в месте его замыкания происходит отклонение линии реза от траектории обработки. Так же, возникают отклонения от линии реза и при нанесении микротрещины вдоль контуров характеризующихся малыми радиусами кривизны. Кроме этого, возникают существенные трудности при докалывании нанесенных лазерных микротрещин при получении конечного изделия.

Таким образом, представляется актуальной задача разработки технических приемов обеспечивающих возможность высокоточной обработки хрупких неметаллических материалов по замкнутым криволинейным контурам методом управляемого лазерного термораскалывания.

Основная часть

Экспериментальные исследования процессов лазерного термораскалывания по замкнутым криволинейным контурам были выполнены на установке для лазерной обработки материалов [5], созданной авторами. Схема установки приведена на рисунке 1. В состав установки входят лазер 1,

фокусирующий объектив 2, координатный стол 3, механизм вертикального перемещения 4 с кареткой 5, механизм нанесения дефекта 6, узел подачи хладагента 7, форсунка 8, механизм 9 горизонтального перемещения форсунки. Кроме того, установка содержит блок управления 10, позицией 11 отмечено обрабатываемое изделие, из хрупкого неметаллического материала.

Лазер имеет длину волны излучения, 10,6 мкм, что соответствует интенсивному поглощению лазерного излучения поверхностными слоя-

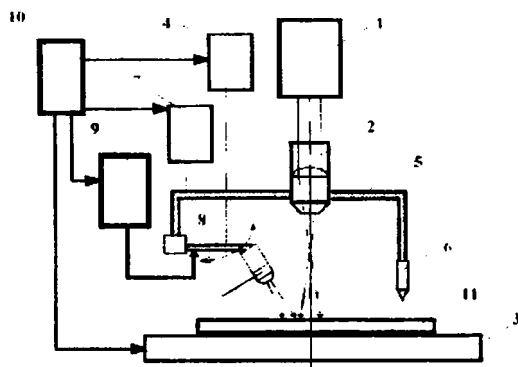


Рис. 1 - Схема лазерной установки

ми большинством хрупких неметаллических материалов. Координатный стол предназначен для относительного перемещения лазерного пучка и обрабатываемого изделия в горизонтальной плоскости. Механизм вертикального перемещения обеспечивает заданное расположение зон нагрева и охлаждения по вертикальной координате. Механизм нанесения дефекта предназначен для нанесения локальной инициирующей трещины на предполагаемой линии термораскалывания изделия и выполнен в виде алмазного наконечника, закрепленного на каретке. Узел подачи хладагента предназначен для подвода воды и сжатого воздуха к форсунке, создающей поток мелкодисперсной воздушно-водяной смеси. Блок осуществляет программное управление скоростью перемещения координатного стола. Кроме этого, он управляет механизмом вертикального перемещения, узлом подачи хладагента и механизмом горизонтального перемещения форсунки.

Как уже отмечалось, при использовании метода УЛТ для обработки хрупких неметаллических материалов по замкнутым криволинейным траекториям возникают значительные отклонения микротрещины от линии лазерного воздействия при обработке вдоль криволинейных контуров характеризующихся малыми радиусами кривизны. Для устранения этого недостатка в разработанной установке используется механизм 9 горизонтального перемещения форсунки, который обеспечивает перемещение зоны охлаждения в горизонтальной плоскости и тем самым дает возможность точного совмещения траектории перемещения зоны охлаждения с линией лазерного воздействия. Такое совмещение позволяет в значительной степени устранить нежелательные отклонения микротрещины от линии обработки и обеспечивает возможность получения образцов с высококачественными торцами, перпендикулярными поверхности обрабатываемого материала.

Еще одной проблемой при резке по замкнутому криволинейному контуру является отклонение линии реза от заданной траектории в месте замыкания контура. Дело в том, что в месте замыкания контура лазерной обработки на распространение наносимой микротрещины оказывает существенное влияние ее собственный «хвост», вершина которого, как и вершина самой микротрещины является концентратором значительных по величине напряжений [6]. Для решения данной проблемы оказалось целесообразным проводить инициализацию криволинейной замкнутой микротрещины от предварительно нанесенной в радиальном направлении прямолинейной микротрещины. В этом случае в месте замыкания контура лазерной обработки не происходит формирования дополнительной зоны значительных по величине напряжений у вершины «хвоста» криволинейной микротрещины.

Нанесение микротрещины по контуру обработки в соответствии с разработанной технологией выполняется следующим образом. Изделие из хрупкого неметаллического материала (например, силикатного стекла) устанавливается на координатный стол и наносят в радиальном направлении прямую микротрещину. Далее координатный стол перемещает изделие по требуемой криволинейной траектории (в проведенных экспериментах обработка проводилась по кругам различных радиусов). При этом в месте подачи хладагента образуется микротрещина, которая, зародившись от предварительно нанесенной прямолинейной микротрещины, развивается в зоне подачи хладагента вслед за лазерным пучком со скоростью определяемой относительным перемещением лазерного пучка и обрабатываемого изделия. При этом блок управления задает необходимое смещение форсунки в горизонтальной плоскости, тем самым, обеспечивая точное воздействие хладагента непосредственно по линии воздействия лазерного излучения. После образования разделяющей трещины вдоль контура обработки прекращают подачу лазерного излучения и хладагента.

Необходимо отметить, что обработка хрупких неметаллических материалов методом УЛТ тре-

бует окончательного разделения по нанесенным микротрещинам, что создает значительные трудности при получении конечного изделия в случае нанесения микротрещины по замкнутому криволинейному контуру.

В ходе проведенных исследований было выяснено, что для качественного окончательного разделения в случае круговой микротрещины целесообразно использовать кратковременный нагрев стеклянной плоско - параллельной пластины кольцевым источником тепла.

Для выяснения особенностей процесса докальвания, полученной методом УЛТ, круговой микротрещины в стеклянной плоско - параллельной пластине необходима информация о термоупругих полях, формируемых кольцевым источником тепла в обрабатываемом материале. Анализ этой информации необходим для правильного подбора значений технологических параметров с целью их последующей корректировки.

Невозможность использования аналитических методов для решения нелинейных задач термоупругости, вызвала необходимость применения численных методов расчета. В наибольшей степени для этих целей подходит метод конечных элементов [7]. Для получения информации о полях температурных напряжений, возникающих при термическом докальвании образца, вначале выполнялся расчёт соответствующего распределения температурного поля. Для этого находилось решение вариационной задачи о минимуме функционала $\Phi(T)$, связанного с физическим процессом теплопроводности и обладающего тем свойством, что любая минимизирующая его функция удовлетворяет как исходному дифференциальному уравнению теплопроводности, так и граничным условиям, определяющим кратковременное воздействие кольцевого источника тепла. При этом для сведения непрерывной вариационной задачи к дискретной, рассматриваемая область разбивалась на конечное число шестигранных элементов второго порядка, внутри каждого из которых распределение температуры представлялось полиномом. Решение конечно элементной задачи о нахождении термоупругих напряжений формируемых в результате кратковременного воздействия на материал кольцевого источника тепла связано с минимизацией интегральной величины, зависящей от работы напряжений и внешней приложенной нагрузки [8], которая в нашем случае определяется расширением материала в зоне его интенсивного нагрева.

Для расчетов полагалось что, плотность стекла постоянна и равна $\rho=2450 \text{ кг/м}^3$. Были учтены зависимости коэффициентов теплопроводности и удельной теплоемкости от температуры [9]. Модуль упругости, коэффициент Пуассона и коэффициент температурного расширения полагались равными $E=68 \text{ ГПа}$, $\nu=0,221$, $\alpha=89 \cdot 10^{-6} (1/^\circ\text{C})$. Расчеты проводились для пластины с геометрическими размерами $50 \times 50 \times 2 \text{ мм}$.

На рисунке 2 представлены результаты расчета температурных полей, а на рисунке 3 представлены результаты расчета радиальных напряжений σ_r , действующих перпендикулярно

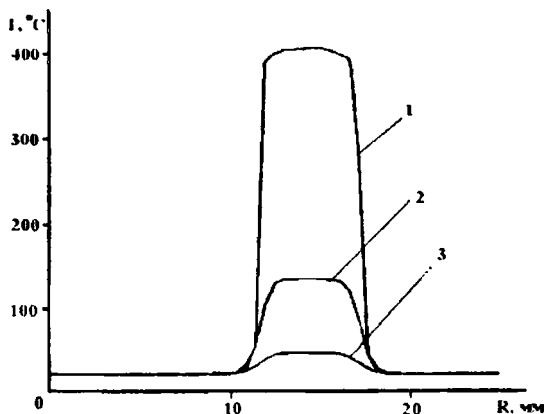


Рисунок 2. Зависимость температурного поля от радиальной координаты.

1- $z = 0$ мм, 2- $z = 0.5$ мм, 3- $z = 1$ мм

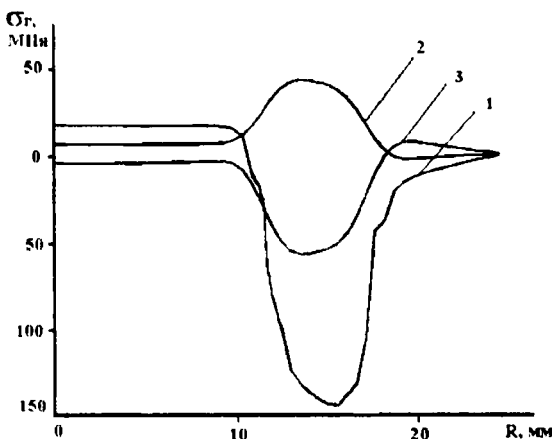


Рисунок 3. Зависимость напряжения σ_r от радиальной координаты.

1- $z = 0$ мм, 2- $z = 1$ мм, 3- $z = 2$ мм

предварительно нанесенной круговой микротрещине.

Как видно из рассмотрения рисунка 2 при выбранных параметрах воздействия на поверхность изделия ($z=0$) кольцевого источника тепла максимальные значения температуры не достигают температуры стеклования, что необходимо для реализации хрупкого механизма разрушения.

Анализ зависимости напряжения σ_r , действующих перпендикулярно предварительно нанесенной круговой микротрещине, от радиальной координаты на различных глубинах показывает, что на нагреваемой поверхности в зоне действия кольцевого теплового источника действуют зна-

чительные по величине сжимающие напряжения, величина которых составляет около 150 МПа.

На противоположной поверхности так же находится область сжимающих напряжений, величина которых составляет порядка 50 МПа. На внешней границе этой области располагается область незначительных по величине растягивающих напряжений. При этом во внутренних слоях материала формируется область растягивающих напряжений, величины которых достаточно для дальнейшего развития уже существующей микротрещины. Таким образом, использование кольцевого источника тепла, позволяет формировать распределения термоупругих полей в материале, необходимое для окончательного развития круговой микротрещины, нанесенной методом УЛТ.

Заключение

Применение разработанных технических приемов, приводит к качественному улучшению технологии лазерного термораскалывания хрупких неметаллических материалов по замкнутым криволинейным контурам и обеспечивает возможность получения изделий с высококачественными торцами, перпендикулярными поверхности обрабатываемого материала.

Список литературы

1. Lumley R.M. // *Am. Ceram. Soc. Bull.* – 1969. – № 48. – P.850.
2. Мачулка Г. А. Лазерная обработка стекла. – М.: Сов. радио, 1979. 136 с.
3. Бокуть Б. В., Кондратенко В. С., Шалупаев С. В. и др. Термоупругие поля в твердых телах при их обработке лазерными пучками специальной геометрии // Мн.: препринт Института физики АН БССР, 1987. 59 с.
4. Емельянов В. А., Шалупаев С. В., Шершнев Е. Б. и др. Динамика формирования полей температурных напряжений в процессе лазерного управляемого термораскалывания // *Лазерные новости*. 1995, С. 14 – 17.
5. Пат 683 РБ, МПК С 03 В Установка для лазерного термораскалывания хрупких неметаллических материалов / С. В. Шалупаев, Е. Б. Шершнев, Ю. В. Никитюк. Заявка и 20010292; Заявл. 10.12.2001.; Оpubл. 30.09.2002.
6. Хеллан К. Введение в механику разрушения. – М.: Мир, 1988. 364 с.
7. Северин Л. Применение метода конечных элементов. М.: Мир, 1979. 392с.
8. Шабров Н. Н. Метод конечных элементов в расчетах деталей тепловых двигателей. Л.: Машиностроение, 1983. 212 с.
9. Кикоин И. К., Аверин В. Г., Аронзон Б. А. Таблицы физических величин: Справочник. // Под ред. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.

LASER THERMOSPLITTING OF BRITTLE NON-METALLIC MATERIALS ON THE CLOSED CURVILINEAR CONTOURS

S.V.Shalupaev, E.B.Shershnev, Y.V.Nikitjuk, A.A.Sereda

Gomel State University, Gomel, Belarus, Sovetskaya 104, 246019

shalupaev@gsu.unibel.by, тел: 375 0232 57 65 57, nikitjuk@gsu.unibel.by, тел: 375 0232 57 54 65

This article is devoted to the analysis of the results of the research of the processing of brittle nonmetallic materials on closed curvilinear contours by the method of controlled laser thermosplitting. In the article the techniques developed by the authors that provide the qualitative improvement of the technology existing now is described. The calculation of thermoelastic fields formed in the processable material in the result of its processing on a circular contour is done.

ВЛИЯНИЕ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ МДП СТРУКТУР МЕТАЛЛ-Ta₂O₅ - pSi

В.В. Шинкаренко

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, 03028 Киев, пр. Науки 45, тел. 525-61-82, e-mail shynkarenko@gmail.com

Исследованы электрофизические параметры МДП структур TiN(Al)-Ta₂O₅-pSi с толщиной диэлектрика 26 нм и различными площадями металлизации, и их изменение при СВЧ облучении частотой 2,45 ГГц и удельной мощностью 1,5 Вт/см². Рассмотрено влияние малых доз СВЧ облучения (время единичной экспозиции не превышало 3 с). Обнаружены немономонные изменения вольт-амперных характеристик исследуемых МДП структур от полного времени экспозиции.

Введение

В современных технологических процессах известен ряд активных обработок, повышающих качество или долговечность микроэлектронных структур. Используются γ -облучение, быстрый термический отжиг (БТО), лазерное и ультразвуковое облучение. В 1981 году А.В. Ржановым с сотрудниками для технологических целей был предложен СВЧ-отжиг, преимущества которого состоят в быстроте технологической операции, отсутствии градиента температур и образования точечных дефектов [1]. Известны также результаты влияния СВЧ отжига на увеличение времени жизни неосновных носителей в кремнии [2].

На данный момент в развитии микроэлектронных технологий идет поиск диэлектрика, альтернативного диоксиду кремния, ведь при приближении толщины SiO₂ к сотне нанометров увеличиваются токи утечек, уменьшается его напряжение пробоя. Альтернативными к SiO₂ на данный момент являются нитриды кремния, оксид алюминия и достаточно перспективный, Ta₂O₅ (диэлектрические постоянные $\epsilon_{\text{SiO}_2} = 3,9$, $\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 13$, $\epsilon_{\text{Ta}_2\text{O}_5} = 25-30$ [3]). Преимущество Ta₂O₅ состоит не только в высоком значении диэлектрической постоянной, а и в низких токах утечки (меньше 10⁻⁸ А при толщине диэлектрического слоя 26 нм), отсутствии химических соединений кремний-тантал при температурах ниже 1000 °С (первый фазовый переход в системе кремний-тантал осуществляется только при температуре около 1385 °С [4]).

Данная работа посвящена изучению электрофизических изменений в кремниевых МДП структурах с диэлектриком Ta₂O₅ под влиянием малых доз СВЧ облучения. Ранее было рассмотрено влияние микроволнового излучения на свойства Ta₂O₅-Si структур [5], но в данной работе расширены результаты влияния СВЧ излучения на электрофизические свойства МДП структур с металлизацией на основе TiN и Al.

Образцы и методы

В работе исследовалось влияние СВЧ излучения частотой 2,45 ГГц, удельной мощностью 1,5 Вт/см² на МДП структуры металл-Ta₂O₅-pSi, с толщиной диэлектрика 26 нм для металлизаций Al и TiN. Измерялись вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики, из которых рассчитывали удельное сопротивление при приложенном

напряжении 10 В в прямом и обратном смещении, и максимальную емкость МДП структур.

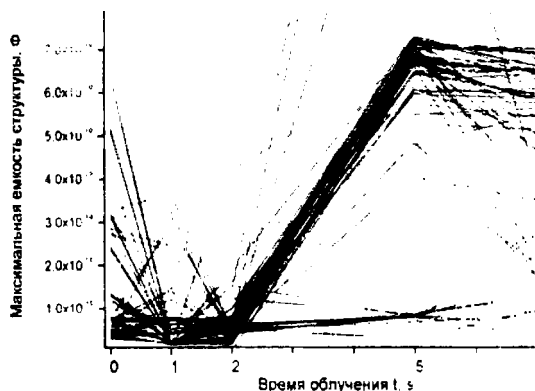


Рис. 1. Влияние времени СВЧ излучения на емкость МДП структуры Al-Ta₂O₅-pSi с площадью металлизации $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$

Результаты измерений и обсуждение

На рис. 1 изображена зависимость максимальной емкости МДП структуры Al-Ta₂O₅ с площадью металлизации $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ от времени СВЧ облучения. Из приведенных данных видно, что имеет место начальный разброс значений емкости, уменьшение и гомогенизация величины емкости после второй секунды облучения, и резкое увеличение большинства величин емкостей МДП структур после 5 с микроволнового воздействия. Эти результаты хорошо коррелируют с данными аналогичных измерений для МДП структур TiN-Ta₂O₅-pSi. Различия между вольт-фарадными характеристиками МДП структур с разной металлизацией состоят в большем разбросе значений максимальной емкости для металлизации TiN, и более резким изменением емкости на пятой секунде облучения для металлизации Al. Для МДП структур Al-Ta₂O₅-Si на пятой секунде средняя емкость увеличивается почти в 9 раз, по сравнению с исходной, в то время как для TiN-Ta₂O₅-pSi — средняя емкость возрастает в 1,5 раза после седьмой секунды по сравнению с пятой.

Для контроля за изменением вольт-амперных характеристик (рис. 2) в результате воздействия СВЧ облучения рассчитывалась величина удельного сопротивления при максимальном напряжении в прямом и обратном направлении.

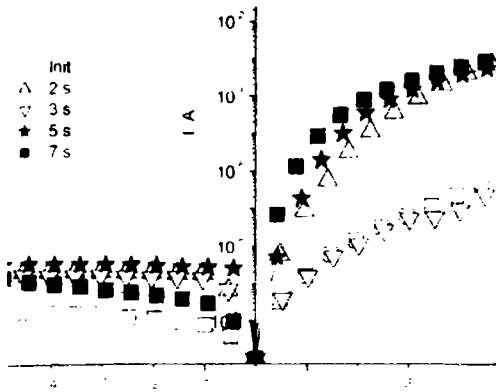


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики МДП структур $\text{TiN-Ta}_2\text{O}_5\text{-pSi}$ с толщиной диэлектрика 26 нм до и после СВЧ облучения

Как оказалось, облучение не приводит к существенным изменениям удельного сопротивления структур при приложении обратного смещения, но с помощью облучения можно управлять сопротивлениями структур при приложении прямого напряжения.

На рис. 3 приведены изменения логарифма удельного сопротивления МДП структур с нитрид-титановой металлизацией от времени облучения (измерения проводились дважды – в первые 30 мин. после облучения, и через 20 часов после воздействия). По осям топограммы отложено время облучения, и площади структур, где каждую площадь представляют четыре МДП структуры, отображаемые на оси точкой. Для каждой структуры вычислялся логарифм удельного сопротивления, а затем на полученном графике строились "изолагарифмические линии". Значения логарифмов удельного сопротивления представлены градациями серого цвета. Таким образом, на рис. 3 можно увидеть повышение логарифма удельного сопротивления для МДП структуры $\text{TiN-Ta}_2\text{O}_5\text{-pSi}$ сразу после 3-х секунд отжига, и его понижение на 5-й секунде.

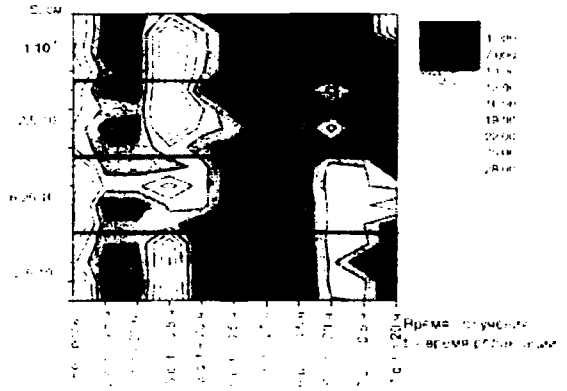


Рис. 3. Топограмма зависимости удельного сопротивления $\text{Ln}(J/U)$ образцов $\text{TiN-Ta}_2\text{O}_5\text{-pSi}$ (прямое смещение) от площади металлизации, времени СВЧ облучения и времени релаксации МДП структур

Заключение

Полученные результаты указывают на возможность технологического применения микроволнового отжига для управления электрофизическими параметрами кремниевых структур. Для определения механизмов СВЧ воздействия необходимы дальнейшие исследования, в частности - методами Оже-спектроскопии и рентгеновской дифракции.

Список литературы

1. Ржанов А.В., Герасименко Н.Н., Васильев С.В., Ободников В.И. // Письма в ЖТФ. – 1981. – Т. 7. – С.1221.
2. Абдурахимов Д.Е., Верещагин Д.Е., Калинушкин В.П., Никитин В.А., Плоппа М.Г., Райзер М.Д. // Краткие сообщения по физике. – 1991. - №6 – С. 27.
3. Robertson J. // MRS bulletin. - 2002. - No 3. - P.217.
4. Nava F., Mazzega E., Michelini M., Laborde O., Thomas O., Senateur J.P., Madar R. // J. Appl. Phys. – 1989. – Vol. 65. – Iss. 4. – P.1584.
5. Atanassova E., Konakova R.V., Mitin V.F. et. al. // Microel. Reliab. – Vol. 45. – P.123.
6. Шинкаренко В.В. // Материалы X Международной конференции по физике и технологии тонких пленок. – Украина, Ивано-Франковск, 2005. Ч. II. – С.135.

EFFECTS OF MICROWAVE IRRADIATION ON PROPERTIES OF MIS STRUCTURES METAL - Ta_2O_5 - pSi

V.V.Shynkarenko

V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine (41 Nauki Prospect, 03028 Kiev-28, Ukraine; e-mail: shynkarenko@gmail.com)

The physical properties of MIS structures $\text{TiN (Al) - Ta}_2\text{O}_5\text{-pSi}$ with width of a dielectric 26 nm and different areas of plating are investigated at a microwave irradiation by frequency 2,45 GHz and density power 1,5 W/cm². Effects of small dose rate of microwave radiation are shown (time of single irradiation did not exceed 3 s). The nonmonotone changes of volt-ampere characteristics of investigated MIS structures from complete exposure time are detected.

Авторский указатель

Battle X.	195	Бойко Е.Б.	285, 322, 357	Дутов А.Г.	109
Bedin S.A.	350	Болтовец Н.С.	206	Егоров Н.Н.	98
Belan V.V.	350	Бондарева Л.Ф.	64	Емельяненко А.С.	158, 200
Bogatyrev Yu.	12	Бондаренко Г.Г.	288	Емельянов В.А.	34
Buchkov G.L.	70	Бондаренок В.П.	322	Ермолович И.Б.	36
Didyk A.	12	Борздов А.В.	372	<u>Ехичев О.И.</u>	393
Gataiskaya V.I.	70	Борздов В.М.	372	Жавнерко Г.К.	243
Gatalskli G.V.	70	Борисевич А.Е.	106	Жарнов А.М.	369
Gracheva E.	12	Бринкевич Д.И.	86, 209, 420	Жвавый С.П.	45
Kabyshev A.V.	192	Бук Ф.	182	Жданов Г.С.	76, 84, 112
Karageorgiev P.	347	Бурмаков А.П.	291, 294	Жевняк О.Г.	372
Karas' V.I.	72	Бурсикова Е.И.	426	Жукова С.И.	115, 117
Kietzke T.	347	Вабищевич Н.В.	209	Жуковски П.	89, 92, 235
Kim Jong Gun	15	Вабищевич С.А.	209	Завадский С.М.	297, 363, 388
Komarov F.	12	Вавилова В.В.	229	Зажогин А.П.	120
Konusov F.V.	192	Валько Н.Г.	48, 238	Зайков В.А.	291, 294
Korshunov F.P.	344	Васильев С.В.	53	Замятин Н.И.	98
Krivosheeva N.V.	192	Васильева Л.А.	214	Зеневич Р.В.	143
Labarta A.	195	Вдовяк А.	235, 300	Злоцкий С.В.	170
Lappo A.N.	347	Венгерек П.	89, 92	Золотовский А.И.	179
Lazar A.P.	344	Верховая Л.Н.	56	Зубелевич В.З.	396
Lukashevich M.G.	195	Виленский А.И.	112	Зыков Г.Л.	45
Marchenko I.G.	72	Власов Р.А.	360	Ибрагимов Ш.З.	153
Mchedlishvili B.V.	350	Война В.В.	48, 238	Иванов А.Ю.	53
Mironov A.M.	197	Войнилович А.Г.	396	Иванов В.Н.	206
Neher D.	347	Гаврилов Н.В.	226	Иванов М.Г.	226
Oleinikov V.A.	350	Гаврилова В.В.	59	Иванюкович А.В.	131, 134, 137
Orarina N.A.	74	Гайдук П.И.	95, 211, 255	Иващенко Е.В.	430
Opielak M.	161	Галенчик В.О.	372	Игнатенко О.А.	79
Pochtenny A.E.	347	Гатиятов Р.Г.	267	Иевлев В.М.	229, 232
Polyakov N.B.	350	Герасименко А.А.	426	Ильющонок И.П.	252
Skuratov V.A.	15	Герцирик Д.С.	176, 279	Казючич Н.М.	241, 262
Stano J.	15	Гимро И.Г.	200	Калашников М.П.	39
Stiller B.	347	Глухманчук В.В.	380	Камалов А.Б.	375
Tsurko V.A.	197	Голосов Д.А.	297, 363, 388	Камышан А.С.	140, 357
Velichko O.I.	197	Голубев Н.Ф.	140, 380	Канькин С.В.	310
Vlasukova L.	12	Голубков С.А.	98	Калитанчук Л.М.	206
Volosnikov A.A.	350	Голутвин И.А.	98	Карват Ч.	235, 300
Wójcik W.	189	Гольцев В.П.	214, 217, 220	Карпович И.А.	182
Yuvchenko V.	12	Гольцев М.В.	214, 217, 220	Князева А.Г.	39, 42, 303
Zagorski D.L.	15, 350	Гончаров В.К.	20, 285	Ковалев А.А.	45
Zayats G.M.	197	Горбачук Н.И.	249	Ковальски М.	89
Zhdanovich N.E.	72	Горностай-Польский С.А.	258, 426	Ковнеристый Ю.К.	229
Авдеенкова О.В.	76	Горожанкин Ю.В.	229, 232	Ковязо А.В.	200
Авдейчик С.В.	59	Горушко В.А.	328	Козак Ч.	235, 300
Азарко И.И.	79, 109, 182	Гракович П.Н.	331	Козлов Э.В.	39
Акунец В.В.	81	Гременок В.Ф.	131	Козлов Ю.Ф.	98
Алиев А.М.	354	Григорьев В.Ф.	357	Козлова Е.И.	109
Алонцева Д.Л.	306, 334	Грицай Ю.В.	22	Коласик М.	235, 300
Ананин С.И.	158	Гришин А.В.	258, 426	Колодинский А.М.	48, 238
Анищик В.М.	115, 161, 179	Грищенко В.В.	316	Колтунович Т.	89, 92
Ануфриев Л.П.	354, 380	Грунин А.В.	258, 426	Кольчевский Н.Н.	378
Апель П.Ю.	84	Грушевский В.В.	25	Кольченко Ю.Л.	56
Арефьев В.П.	325	Гуринович В.А.	125, 128	Комар В.А.	109
Аскерко В.В.	200	Гусаков В.В.	81	Конаков Ф.Ф.	89, 92
Асташинская М.В.	164, 322	Гусаков В.Е.	100	Конакова Р.В.	206
Асташинский В.В.	167	Гусаков Г.А.	67, 103	Коньков К.А.	98
Асташинский В.М.	158, 161, 189	Гусакова С.В.	217	Коржик М.В.	106
Баев В.Г.	67	Гусельников В.И.	313	Коробко А.О.	123
Баевич Г.А.	316	Гутько Е.С.	433	Коршунов Ф.П.	125, 380
Базаров В.В.	267	Данилевич В.В.	357	Корякин С.В.	383
Балакир С.Ф.	140	Данильчик А.В.	396	Костевич А.В.	383
Баран Л.В.	351	Данилюк А.Л.	28, 31	Котов Д.А.	297, 385, 388
Барановский О.К.	203	Джадан М.	156	Кравец Л.И.	331, 338
Барсуков И.В.	18	Дмитриев Д.В.	161	Кравченко Ю.А.	306, 334, 414
Батвинов Л.П.	393	Дмитриев С.Н.	84, 338	Красавина Т.А.	112
Бахтин А.И.	267	Долгий В.К.	223, 252	Красильников В.В.	50
Бевз В.П.	279	Домбровский П.Э.	369	Красовский А.Н.	64
Белоусов А.Б.	84	Дорменев В.И.	106	Креготень О.В.	67, 103
Белоусов Б.И.	84	Дорожкин Н.Н.	25	Крылова Г.В.	25
Белых Т.А.	226	Дравин В.А.	273	Кудрик Я.Я.	206
Беляев А.Е.	206	Дралеза А.И.	25	Кузнецова Т.А.	164
Бецофен С.Я.	226	Дробышев Г.Ю.	106	Кулешов А.К.	164
Бобрович О.Г.	282	Дрозд А.А.	53	Кулешов В.Н.	294
Богатырев Ю.В.	354, 380	Дуванов С.М.	414	Куликаускас В.С.	137
Божко И.А.	39	Дудчик Ю.А.	378, 366	Кульгачев В.И.	354, 380

Кульментьев А.И.	173	Плескачевский Ю.М.	331, 338	Умрейко С.Д.	18, 64
Кульментьева О.П.	173, 334	Поболь И.Л.	303	Усов Ю.П.	325
Курзина И.А.	39	Погребняк А.Д.	173, 334, 414	Ухов В.А.	34, 351
Курипович Н.Ф.	125	Подольцев А.С.	62	Федоров А.А.	106
Курода С.	334	Подольян А.О.	56	Федорова Е.Н.	229
Кухта А.В.	252	Поздеева Т.В.	357	Феофанов Я.В.	131, 134, 137
Кучинский П.В.	203	Поздняков Д.В.	372	Фортуна С.В.	341
Куцев С.Б.	229, 232, 310	Покаташкин В.И.	64	Хайбуллин И.Б.	153, 267
Лабуда А.А.	322	Поклонский Н.А.	67, 249, 273	Хайбуллин Р.И.	153, 267
Лагутин А.Е.	285, 357, 391	Покотило Ю.М.	140, 143, 146	Хансен Дж.Л.	255
Лазарев С.А.	426	Поло И.	164	Хлопков Ю.В.	423
Лапчук Н.М.	67, 123, 273	Поляк Н.И.	115, 117	Хмельницкий Р.А.	273
Ларсен А.Н.	211, 255	Понарядов В.В.	306, 334	Хмыль А.А.	276
Ластовский С.Б.	128, 380	Пономарь В.Н.	34, 328	Хомич А.В.	273
Латышев А.Н.	229	Попечиц В.И.	417	Хомченко Д.А.	360
Левенец В.В.	393	Попок В.Н.	153	Хофман А.	217, 220
Левицкая А.С.	241	Почтенный А.Е.	223, 252	Храновская Е.Н.	430
Ли Цзень Фень	313	Прокопьев С.Л.	255	Царев В.И.	405
Лигачев А.Е.	226	Просолович В.С.	86, 420	Цвырко В.Г.	146
Лигачева Е.А.	226	Пряхин С.С.	423	Чаевский В.В.	170
Лиопо В.А.	53, 238	Псахье С.Г.	42	Чапланов А.М.	20
Лобачёва Г.Г.	430	Пузырев М.В.	20, 79, 285	Челядинский А.Р.	156
Лопатин О.Н.	267	Пунин В.Т.	258, 426	Черемухин А.Е.	98
Луценко Г.В.	176, 279	Пуховой А.А.	182	Черенда Н.Н.	161, 189
Луценко Е.В.	396	Пыжов И.А.	179	Черныш В.С.	137
Львов А.Ф.	402, 405	Редько Р.А.	36	Чигирь Г.Г.	34
Мазанко В.Ф.	279, 430	Рейман С.В.	103	Чижик С.А.	164
Макара В.А.	56	Ремнев Г.Е.	313	Чумаченко А.И.	393
Макаренко Л.Ф.	128, 241	Реутов В.Ф.	331, 338	Шагаев В.В.	288
Макеев В.А.	313	Рубцевич И.И.	354, 380	Шалупаев С.В.	276, 436
Максименко А.В.	316	Рузимов Ш.М.	306, 334, 414	Шаркеев Ю.П.	39, 341
Малышко А.Н.	20	Русецкий М.С.	262	Шепелевич В.Г.	433
Манак И.С.	396	Рябчиков А.И.	325	Шершнев А.Е.	276
Маркевич М.И.	20	Савотченко С.Е.	50	Шершнев Е.Б.	276, 436
Мармыш Д.Н.	22	Салтымаков М.С.	313	Шинкаренко В.В.	439
Марченко А.В.	383	Самбуу М.	273	Шипило В.Б.	109
Мельник И.В.	399	Сараев В.В.	264	Шипило Н.В.	109
Мельников А.А.	262	Сафронов А.А.	226	Шпаковский С.В.	249, 380
Микляев М.Ф.	331, 338	Свадковский И.В.	297, 363, 388	Шулов В.А.	402, 405, 408
Миленин В.В.	206	Северин Н.Ф.	393	Шумович Ю.М.	103
Мильчанин О.В.	156	Селькин В.П.	331, 338	Шур А.А.	393
Миненко А.А.	18	Семашко В.И.	423	Энгелько В.И.	402, 405, 408
Миронов Д.В.	176, 279, 430	Сенюк М.А.	25	Юревич П.Г.	322
Мисевич А.В.	243	Середа А.А.	436	Юрченко А.В.	89, 92
Мисевич О.В.	106	Сидоренко С.И.	430	Яблонский Г.П.	396
Мищук А.А.	200	Сидоров А.И.	98	Якушев М.В.	131, 134, 137
Могильный В.В.	22, 246	Симолацер Е.В.	291	Янковский Ю.Н.	86, 420
Молитвин А.М.	258, 426	Синельников А.А.	229	Яцко К.В.	255
Мудрый А.В.	131, 134, 137	Скуратов В.А.	262		
Мышковец В.Н.	316	Смирнова О.Ю.	148		
Науменко С.Н.	56	Смягликов И.П.	179		
Некрашевич В.В.	241	Солдатенко С.А.	229, 232		
Нестеров В.Г.	76	Сохорева В.В.	226		
Никитин М.М.	319	Стальмошенок Е.К.	161, 189		
Никитюк Ю.В.	436	Станкевич А.И.	246		
Никифоренко Н.Н.	322	Станкевич В.М.	331, 338		
Новиков А.Г.	255	Стебленко Л.П.	56		
Новиков А.С.	402	Стельмах В.Ф.	81		
Обвинцев Ю.А.	229	Струц В.К.	325		
Овчаренко В.Е.	42	Сытько В.В.	120		
Овчинников Д.В.	402	Тагиров Л.Р.	153		
Оджаев В.Б.	79, 156	Ташлыков И.С.	270, 282		
Омельник А.П.	393	Ташлыкова-Бушкевич И.И.	433		
Павловский В.Н.	396	Теряев А.Д.	408		
Пайкин А.Г.	402, 405, 408	Ткаченко К.И.	402		
Палий Н.А.	229	Ткачук Д.В.	426		
Паркалов С.В.	331	Толочко Н.К.	423		
Паркун В.М.	25	Толстомятов Е.М.	331		
Паркун М.В.	25	Толстых П.В.	79, 182		
Партыка Я.	89, 92	Томин В.И.	148		
Пархимович А.Л.	223	Трофимова А.В.	246		
Патран О.А.	56	Трошина Ю.И.	267		
Петров А.В.	325	Трушко А.В.	117		
Петров С.А.	20, 79, 285	Тульев В.В.	270		
Петрович О.Н.	411	Тураева Т.Л.	229		
Петух А.Н.	143, 146	Тюрин Ю.Н.	334		
Пивень В.С.	243	Углов В.В.	150, 185		
Пилипенко В.А.	328	Уляшко П.В.	270		
Плескач С.А.	59	Умрейко Д.С.	120		

Научное издание

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ
С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ**
**INTERACTION OF RAOIATION WITH
SOLIOS**

МАТЕРИАЛЫ

6-й Международной конференции
28—30 сентября 2005 г., Минск

На русском и английском языках

В авторской редакции

Ответственный за выпуск *И. И. Азарко*
Компьютерная верстка *О. Л. Дорожжина*

Подписано в печать 14.09.2005. Формат 60×84/16. Бумага офсетная.
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 25,81. Уч.-изд. л. 28,75.
Тираж 170 экз. Зак. 734.

Белорусский государственный университет.
220050, Минск, пр. Ф. Скорины, 4.

Республиканское унитарное предприятие
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
ЛИ № 02330/0056919 от 01.04.2004.
220030, Минск, ул. Красноармейская, 6.

Отпечатано с оригинала-макета заказчика
в Республиканском унитарном предприятии
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
ЛП № 02330/0056850 от 30.04.2004.