

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

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ

INTERACTION OF RADIATION WITH SOLIDS

Материалы 8-й Международной конференции
Минск, 23–25 сентября 2009 г.

Минск
«Издательский центр БГУ»
2009

УДК 537.5 (043.2)
ББК 22.333
В40

Редакционная коллегия:
профессор, доктор физико-математических наук *В. М. Анищик*
(ответственный редактор);
кандидат физико-математических наук *С. И. Жукова*;
кандидат физико-математических наук *И. И. Азарко*;
О. Л. Дорожка

Взаимодействие излучений с твердым телом = Interaction
B40 of Radiation with Solids : материалы 8-й Междунар. конф.,
Минск, 23—25 сент. 2009 г. / редкол. : В. М. Анищик (отв. ред.)
[и др.]. — Минск : Изд. центр БГУ, 2009. — 364 с.
ISBN 978-985-476-728-4.

В сборнике приведены доклады, представленные на 8-й Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом» (23—25 сентября 2009 г., Минск) 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.

Адресуется научным сотрудникам и студентам естественнонаучных факультетов вузов.

УДК 537.5 (043.2)
ББК 22.333

ISBN 978-985-476-728-4

© БГУ, 2009

Оргкомитет конференции

Абламейко С.В. - председатель (Беларусь)
Анищик В.М. - зам. пред. (Беларусь)
Комаров Ф.Ф. - зам. пред. (Беларусь)

Жукова С.И. – ученый секретарь

Organizing Committee

Ablameiko S.V. - Chairman (Belarus)
Anishchik V.M.-Deputy Chairman (Belarus)
Komarov F.F. - Deputy Chairman (Belarus)

S.I. Zhukova - Secretary

Программный комитет

Асташинский В.М. (Беларусь)
Белый А.В. (Беларусь)
Бондаренко Г.Г. (Россия)
Жук Е. (Польша)
Жуковский П. (Польша)
Кадыржанов К.К. (Казахстан)
Коршунов Ф.П. (Беларусь)
Лабунов В.А. (Беларусь)
Лигачев А.Е. (Россия)
Неклюдов И.М. (Украина)
Овчинников В.В. (Россия)
Орлович В.А. (Беларусь)
Пилипенко В.А. (Беларусь)
Погребняк А.Д. (Украина)
Пранявичюс Л. (Литва)
Ремнев Г.Е. (Россия)
Русакович Н.А. (Россия)
Углов В.В. (Беларусь)
Шулов В.А. (Россия)

Program Committee

Astashinskij V.M. (Belarus)
Bondarenko G.G. (Russia)
Byeli A.V. (Belarus)
Kadyrzhanov K.K. (Kazakhstan)
Korshunov F.P. (Belarus)
Labunov V.A. (Belarus)
Ligachev A.E. (Russia)
Neklyudov I.M. (Ukraine)
Orlovich V.A. (Belarus)
Ovchinnikov V.V. (Russia)
Pilipenko V.A. (Belarus)
Pogrebnyak A.D. (Ukraine)
Pranevicius L. (Lithuania)
Remnev G.E. (Russia)
Rusakovich N.A. (Russia)
Shulov V.A. (Russia)
Uglov V.V. (Belarus)
Zuk J. (Poland)
Zhukovski P. (Poland)

СОДЕРЖАНИЕ

Секция 1.

“Процессы взаимодействия излучений и плазмы с твердым телом”

S. Brühl, A.G. Kochur Secondary processes in gaseous boron accompanying the cascade decay of the 1s-vacancy	11
L.A. Golovan, P.A. Perminov, G.D. Ivlev, I.O. Dzhun, A.A. Ezhov, S.V. Zaboltnov, E.I. Gatskevich, V.L. Malevich, P.K. Kashkarov Semiconductor nanocrystal fabrication under laser irradiation in liquids.....	13
B.B. Khina, P.S. Grinchuk Modeling of iron oxide reduction in a plasma jet by the products of methane conversion	15
P. Konarski, V.I. Shymanski, V.V. Uglov, N.N. Cherenda, V.M. Astashinski Elemental composition of chromium/titanium system after compression plasma flows influence...	18
P.P. Trokhimchuck, L.A. Sakhnyuk Problems of saturation of the excitation and creation of irreversible changes in solid after laser irradiation.....	21
Д.С. Герцрикен, В.Ф. Мазанко, Чао Шенжу, Чжан Цженю, Д.В. Миронов, Т.В. Миронова Взаимодействие железа с газами воздуха под действием искровых разрядов	24
Д.С. Герцрикен, В.Ф. Мазанко, Чао Шенжу, Чжан Цженю, Д.В. Миронов, Т.В. Миронова Взаимодействие меди с газами воздуха под действием искровых разрядов ..	27
В.К. Гончаров, С.Ю. Гук, К.В. Козадаев Влияние плотности мощности и длительности воздействия на формирование жидкокапельной фазы в эрозионных лазерных факелах металлов.....	30
А.С. Камышан, Ф.Ф. Комаров, Я. Партыка Фокусирование ионных пучков конусным диэлектрическим капилляром.....	32
Н.Т. Квасов, Ю.А. Петухов, А.М. Кузьмицкий Фазообразование и структурные изменения в системе (Mo+Ti)/Si, подверженной воздействию компрессионных плазменных потоков.....	34
А.П. Лазарь, В.В. Тригук, И.Д. Феранчук Аналитическое представление формфакторов атомов и ионов во всем интервале изменения переданного импульса.....	37
А.В. Леонов, И.Д. Феранчук Об использовании модели Раби для описания взаимодействия резонансного излучения с веществом.....	40
В.А. Лиопо, Г.А. Кузнецова Структура и ИК-спектроскопия кристаллов слюды после лазерного облучения.	43
А.А. Минько, М.П. Патапович, Ж.И. Булойчик, А.П. Забогин Процессы взаимодействия мощных сдвоенных лазерных импульсов с поверхностью и объемом пористых твердых тел (биологических объектов).....	46
В.А. Пилипенко, Д.В. Вечер, В.А. Горушко, В.С. Сякерский, Т.В. Петлицкая, В.В. Понарядов Влияние лазерного геттерирования на параметры биполярных ИМС.....	49
А.П. Тютнев, Р.Ш. Ихсанов, В.С. Саенко, Е.Д. Пожидаев Численное моделирование процесса радиационной электропроводности полимеров.....	51
А.А. Фроня, Н.Г. Борисенко, Б.Л. Васин, Ю.А. Меркульев, М.В. Осипов, В.Н. Пузырев, А.Т. Саакян, А.Н. Стародуб, О.Ф. Якушев Взаимодействие лазерного излучения с малоплотными объемно-структурированными средами.....	54
Л.И. Хируненко, Ю.В. Помозов, М.Г. Соснин, Л.И. Мулин, В.В. Литвинов, В.П. Маркевич Локальные колебательные моды комплексов собственного междоузельного атома с кислородом в германии.....	57

Секция 2.**“Радиационные эффекты в твердом теле”**

V.E. Koronovsky Structure modification of yttrium iron garnets under the influence of a laser irradiation.....	59
А.И. Белоус, Ю.Б. Васильев, В.Б. Оджаяев, В.И. Плебанович, П.К. Садовский, А.Р. Челядинский Дефекты структуры в имплантированных слоях кремния и качество сформированных на них слоев SiO ₂	61
А.Е. Беляев, Н.С. Болтовец, Р.В. Конакова, В.В. Миленин, Ю.Н. Свешников, В.Н. Шеремет Радиационные эффекты в многослойных контактах с диффузионными барьерами при их облучении γ -квантами ⁶⁰ Со.....	64
С.А. Вабищевич, Н.В. Вабищевич, Д.И. Бринкевич, В.С. Просолович, Ю.Н. Янковский Приповерхностное упрочнение кремния, имплантированного высокоэнергетичными ионами.....	67
О.И. Величко, О.Н. Бурунова Моделирование длиннопробежной миграции межузельных атомов бора.....	70
О.И. Величко, Н.В. Княжева Моделирование процесса межузельной диффузии ионно-имплантированного бора.....	73
П. Венгерэк, П. Жуковски, Т.Н. Колтунович, П. Билевич Прыжковый перенос зарядов на переменном токе в ионно-имплантированных слоях кремния.....	76
Е.С. Воропай, К.Ф. Ермалицкая Процессы поступления вещества латунных сплавов в плазму, возбуждаемую сдвоенными лазерными импульсами.....	79
А.А. Гроза, П.Г. Литовченко, Л.Г. Николаева, М.И. Старчик, В.И. Хиврич, Г.Г. Шматко Эффекты дальнего действия в монокристаллах кремния при облучении протонами и альфа-частицами.....	82
С.И. Жукова, В.М. Анищик, Е.А. Солдатенко Микротвердость и параметры тонкой структуры закаленного алюминиевого сплава, имплантированного ионами ксенона.....	85
С.И. Жукова, В.М. Анищик, Е.А. Солдатенко Структурно-фазовое состояние дисперсионно твердеющего сплава на основе алюминия, имплантированного высокоэнергетическими ионами ксенона.....	87
С.Б. Кислицин Формоизменения чехлов отработанных тепловыделяющих сборок реактора на быстрых нейтронах БН-350.....	89
С.Б. Кислицин, В.П. Полтавцева, В.И. Антонюк Влияние имплантации тяжелыми ионами на структуру и эффект памяти формы сплава Ni-Ti.....	92
А.В. Леонтьев Проявление эффекта дальнего действия при модификации оптических свойств пленок кремнийорганических соединений ионными пучками.....	95
Л.Ф. Макаренко, Н.М. Казючиц, Я.И. Латушко, В.А. Скуратов, Н.Ф. Голубев Применение емкостных методов для изучения дефектообразования в кристаллах кремния, облученных тяжелыми ионами.....	98
Л.Ф. Макаренко, Ф.П. Коршунов, С.Б. Ластовский, Л.И. Мурин, М. Молл Образование и отжиг дефектов решетки в кремнии р-типа, облученном электронами при криогенных температурах.....	101
И.Г. Марченко, Н.Е. Жданович, П.М. Гурин, В.А. Гуринович Воздействие высокоэнергетического электронного облучения, ослабленного металлическими экранами, на р-р-структуры в кремнии.....	104
И.Ф. Медведева, Л.И. Мурин, В.П. Маркевич Роль температуры облучения и степени легирования исходных кристаллов в первичных процессах дефектообразования в п-кремнии.....	107

А.М. Миронов, Ф.Ф. Комаров, А.Ф. Комаров, О.В. Мильчанин, В.А. Цурко, Г.М. Заяц Влияние имплантированного углерода на термодиффузию бора в кремнии	110
В.В. Овчинников Динамические эффекты дальнего действия при облучении. Радиационные методы обработки материалов.	113
О.Н. Поклонская, Н.М. Лапчук, Н.А. Поклонский, С.А. Вырко Имплантированный ионами ксенона кристалл природного алмаза: состояние спинового стекла	117
О.Н. Поклонская, Н.М. Лапчук, Н.А. Поклонский, Я.И. Дидковский, М.Р. Последович, А.А. Минько Электронный спиновый резонанс и комбинационное рассеяние света в природном кристалле алмаза, имплантированном ионами бора с энергией 92 МэВ.	120
Ю.М. Покотило, А.В. Гиро Изучение влияния предварительного протонного облучения на формирование радиационных дефектов в эпитаксиальном кремнии	123
А.Р. Фадиян, М.П. Патапович, Ж.И. Булойчик, А.П. Зажогин Процессы модификации поверхности алюминиевых сплавов с легкоплавкими микродобавками при лазерной обработке их мощными сдвоенными лазерными импульсами	125
Г.Д. Чирадзе Влияние освещения на анизотропию микротвердости на (100) поверхности GaAs	128

Секция 3.

“Модификация свойств материалов”

A.V. Kabyshev, K.V. Lebed Properties changes of inorganic dielectrics after ion-thermal modification.	131
И.И. Азарко, И.А. Карпович, П.В. Толстых, А.Г. Дутов, В.А. Комар, М.В. Фронтасьева Влияние нейтронного облучения на свойства алмазов, полученных в системе Ni-Mn-C-Al ₂ O ₃	133
И.И. Азарко, В.К. Гончаров, И.А. Карпович, М.В. Пузырев, О.Н. Янковский ЭПР-исследование алмазоподобных углеродных пленок, формируемых при воздействии лазерного излучения с дополнительным ускоряющим напряжением	136
И.И. Азарко, О.В. Игнатенко, Е.И. Козлова, М.В. Пузырев, О.Н. Янковский Исследование нитридов бора и лития, подвергнутых воздействию импульсами лазерного излучения	138
В.М. Анищик, Н.Г. Валько, Н.И. Мороз, А.С. Воронцов, В.В. Война Кинетика электрокристаллизации сплава никель-кобальт при воздействии рентгеновского излучения	140
Л.В. Баран Структурно-фазовое состояние и нанотвердость пленок титан-фуллерит, имплантированных ионами бора	142
Г.П. Белов, С.Р. Алляров, Ю.Н. Смирнов, Д.П. Кирюхин, Д.А. Диксон Влияние радиационной и химической обработки поверхности армирующей стеклоткани на прочностные свойства стеклопластиков на основе фторпластовых матриц	145
Д.И. Бринкевич, С.А. Вабищевич, В.Ф. Валеев, В.С. Волобуев, Ф.А. Нажим, М.Г. Лукашевич, Р.И. Хайбуллин, В.Б. Оджаев Модификация приповерхностных слоев полиэтилентерефталата и полиимида имплантацией ионов никеля	148
С.В. Васильев, А.Ю. Иванов, А.В. Копыцкий, В.И. Недолугов Механизмы модификации структуры металлов при их неразрушающей лазерной обработке	151
О.И. Величко Моделирование процесса пассивации электрически активных примесей атомами водорода	154
Е.Ф. Венгер, В.Ф. Митин, В.В. Холевчук, Л.А. Матвеева, Е.Ю. Колядина, Р.В. Конакова Влияние СВЧ излучения на особенности структурной релаксации гетеросистем Ge-GaAs и электронных свойств пленок Ge на полуизолирующем GaAs	157

Д.С. Вершинин, Т.Н. Вершинина, Ю.Р. Колобов, М.Ю. Смолякова, О.А. Дручинина Низкотемпературное азотирование титана и его сплавов в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления.....	160
Е.С. Воропай, К.Ф. Ермалицкая Модификация поверхности многокомпонентных сплавов под воздействием двухимпульсного лазерного излучения.....	163
Е.В. Голосов, А.А. Ионин, Ю.Р. Колобов, С.И. Кудряшов, А.Е. Лигачев, Л.В. Селезнев, Д.В. Сеницын, Ю.Н. Новоселов Модификация поверхности титана импульсным лазерным излучением фемтосекундной длительности.....	166
М.В. Гольцев, В.П. Гольцев, А. Гофман, Л.М. Малашенко, Л.В. Баран Морфология и упрочнение поверхностных слоев Al при воздействии ионов ксенона высокой энергии.....	168
В.А. Зайков, П.И. Гайдук, А.Г. Новиков, С.Л. Прокопьев, С.Ю. Кивеня, О.Ю. Наливайко, Е.Н. Пшеничный LP CVD осаждение пленок SiGe и их свойства после легирования ионами В ⁺ и отжига.....	171
А.И. Камардин, Т.Д. Раджабов Модификация тонких металлических покрытий при ионно-лучевой обработке.....	174
С.В. Канькин, В.В. Колос, С.Б. Куцев, М.И. Маркевич, А.М. Чапланов, В.Ф. Стельмах Синтез дисилицида титана методом быстрого термического отжига гетероструктуры TiN/Ti//Si.....	177
А.В. Леонтьев, Н.А. Крехотень, Ю.С. Леонтьева Структура и оптические свойства SOG-пленок, облученных ускоренными ионами.....	180
Е.А. Лигачева, С.Я. Бецофен, И.Н. Пашков, И.В. Родин, О.В. Кустова, Е.В. Гостев, А.Е. Лигачев, В.В. Затекин, В.С. Куликаускас Влияние ионного облучения на топографию и элементный состав приповерхностного слоя графита.....	183
Ф.А. Нажим, М.Г. Лукашевич, В.В. Базаров, Р.И. Хайбуллин, В.Б. Оджаяв Магнитотранспортные характеристики полиимида, имплантированного ионами кобальта и меди.....	186
И. Пашков, О. Кустова, И. Родин, Н. Гаврилов, Д. Емлин, А. Лигачев, Е. Голосов Влияние ионного облучения на смачивание поверхности графита жидкой медью.....	189
А.Д. Погребняк, С.Н. Братушка, Н. Левинтант, Н.К. Ердьбаева, Л.В. Маликов Элементный и фазовый состав VT-22, имплантированного ионами W ⁺ и Mo ⁺	192
Н.А. Поклонский, Н.И. Горбачук, С.В. Шпаковский, В.А. Филипеня, А. Wiesk Индуктивный импеданс кремниевых диодов, облученных высокоэнергетическими ионами ксенона.....	196
С.Л. Прокопьев, В.Н. Михай, О.Р. Людчик, П.И. Гайдук Импульсное лазерное облучение структур Si/GeSn/Si.....	199
А.А. Симонов, А.И. Камардин Модификация керамических материалов за счет нанесения покрытий и лазерной обработки поверхности с использованием оптических сенсоров.....	201
В.М. Станкевич, Е.М. Толстопятов, В.П. Селькин, П.Ю. Апель, Ю.М. Плескачевский Формирование покрытий поли- <i>п</i> -ксилилена на трековых мембранах осаждением из газовой фазы.....	204
М.И. Тарасик, А.К. Федотов, А.М. Янченко, А.Н. Петлицкий, В.А. Пилипенко, Я.А. Соловьев Влияние облучения ионами гелия на время жизни неравновесных носителей заряда в кремниевых подложках.....	207
В.В. Углов, А.К. Кулешов, Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов, А.Д. Тересов, В.М. Асташинский Модификация поверхностных слоев твердого сплава T15K6 мощными импульсными электронными и плазменными потоками.....	209

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

В.И. Белько, В.Е. Гусаков, Н.Н. Дорожкин Моделирование формирования кластеров собственных дефектов в облученном кремнии: кинетический метод Монте-Карло.	212
В.К. Гончаров, Г.А. Гусаков, О.В. Кречетень, М.В. Пузырев, М.П. Самцов Влияние дополнительного ускоряющего напряжения на структуру и свойства алмазоподобных углеродных пленок, полученных лазерно-плазменным осаждением	215
Д.Л. Загорский, С.А. Бедин, О.Г. Рыбалко, В.А. Олейников, И.В. Разумовская, Г.Г. Бондаренко Исследование микро- и наноразмерных острий, получаемых с использованием трековых технологий	218
Г.А. Качурин, С.Г. Черкова, А.Г. Черков, В.А. Скуратов, Д.В. Марин Формирование люминесцирующих нанокристаллов кремния в SiO ₂ под действием высокоэнергетических ионов Хе	221
В.С. Ковивчак, Т.В. Панова, Н.А. Давлеткильдеев Особенности воздействия мощного ионного пучка на наноструктурированные материалы..	223
А.Г. Новиков, П.И. Гайдук, А.В. Зенкевич Лазерная абляция сплавов Si _{1-x} Au _x и формирование нанокластеров при их термическом окислении	226
Д.В. Поздняков, А.Ф. Комаров, О.В. Мильчанин, Л.А. Власукова Расчет красной границы излучательных переходов в нанокластерах InAs в Si, сформированных высокодозной ионной имплантацией	228
Н.Н. Титаренко, Т.Р. Абдрахманов Температуры и давления в кремнии при облучении мощным ионным пучком ..	231
Д.С. Умрейко, А.И. Комяк, С.Д. Умрейко Синтез ультрадисперсных оксидов урана из соединений четырехвалентного урана при воздействии мощных сдвоенных лазерных импульсов..	233

Секция 5.**Структура и свойства покрытий**

Gregory Abadias, Anny Michel, Aurelien Debelle, Christiane Jaouen, Philippe Djemia Ion irradiation-induced stress relaxation in thin films and multilayers deposited using energetic PVD techniques	236
A.V. Kabyshev, F.V. Konusov, S.N. Lozhnikov, G.E. Remnev, M.S. Saltymakov Singularities of current-voltage characteristics of GaAs films fabricated by pulsed ions ablation...	240
М.В. Асташинская, М.П. Самцов, В.М. Асташинский Структурное состояние и механические свойства медно-углеродных композитов, сформированных компрессионными эрозионными плазменными потоками	243
С.М. Барайшук, В.В. Тульев, И.С. Ташлыков Нанотвердость и топография поверхности кремния с Ti, Co, Zr, Mo покрытиями, осажденными в условиях ионного ассистирования	246
М.В. Гольцев, В.П. Гольцев, Л.В. Баран, О.Д. Ахрамович Морфология поверхности и физико-механические свойства композиционных покрытий нитридов Ti, Zr и Mo	249
Л.В. Жилко, Д.П. Русальский, М. Опеляк Химико-термическая обработка вакуумно-плазменного нитридного покрытия	252
А.К. Жубаев Фазообразование в слоистой системе Sn-Zr-Fe при термическом воздействии	255
С.В. Канныкин, С.Б. Куцев, А.Н. Малышко, А.М. Чапланов, Е.Н. Щербакова Структурные и фазовые превращения в тонкопленочной системе Si-Fe-Si при импульсном отжиге	258
Т.А. Крылова, И.М. Полетика, М.Г. Голковский, М.В. Перовская, С.А. Макаров Модифицирование структуры и свойств металла электронно-лучевой наплавки карбидом вольфрама	261

Т.А. Крылова, И.М. Полетика, Ю.Ф. Иванов, М.Г. Голковский Формирование коррозионно-стойких покрытий методом электронно-лучевой наплавки на ускорителе электронов.....	264
А.Д. Погребняк, О.В. Соболев, В.М. Береснев, П.В. Турбин, С.Н. Дуб, Н.А. Махмудов, А.П. Шипиленко Влияние спиноидальной фазовой сегрегации на термическую стабильность, модуль упругости и твердость на границах зерен сверхтвердого нанокompозитного покрытия Zr-Si-N-Ti.....	267
В.В. Поплавский, Т.С. Мищенко, В.Г. Матыс Состав и электрокаталитические свойства покрытий, формируемых на углеродных подложках ионно-ассистируемым осаждением платины и свинца.....	272
В.В. Углов, С.В. Злоцкий, Х. Комста Твердость покрытий TiN, сформированных при воздействии плазменных потоков переменной плотности.....	275
А.Р. Фадиян, А.П. Зажогин О роли предимпульса в процессах образования наночастиц и фракталов на поверхности стекла при абляции металлической мишени сдвоенными лазерными импульсами.....	278
В.В. Чаевский, В.В. Дроздович Электрокаталитические свойства комбинированных покрытий на основе молибдена, никеля и углеродных наноматериалов.....	281

Секция 6.

Оборудование и технология

I.I. Tashlykova-Bushkevich, S.M. Baraishuk, T. Shikagawa, G. Itoh, V.G. Shepelevich Elemental analysis of rapidly solidified Al-Cr alloy foils by RBS method.....	284
P. Żukowski, Cz. Karwat, Cz. M. Kozak, M. Kolasik, K. Kiszczak Jonowe domieszkowanie warstw wierzchnich elektrotechnicznych materiałów przewodzących....	287
Е.П. Барадынцева, Т.П. Куренкова, Т.Ю. Труханович, Е.С. Воропай Исследование неоднородностей, образующихся при кристаллизации стали, методом двухимпульсной лазерной спектрометрии.....	290
Е.П. Барадынцева, Т.П. Куренкова, Т.Ю. Труханович, К.Ф. Ермалицкая Послойный спектральный анализ латунного покрытия стального корда методом лазерной двухимпульсной спектрометрии.....	293
Г.Г. Бондаренко, В.В. Шагаев Исследование температурных изменений дисперсионных зависимостей магнитостатических волн в ферритовых пленках.....	296
Д.П. Борисов, К.Н. Детистов, В.В. Ежов, А.Д. Коротаев, С.А. Линник, Г.Е. Ремнёв Вакуумный технологический комплекс «СПРУТ» для формирования высококачественных упрочняющих поверхностных структур изделий плазменными магнетронно-дугowymi методами.....	299
А.П. Бурмаков, В.Н. Кулешов Магнетронное осаждение пленок оксида тантала с электретным зарядом.....	302
О.А. Быценко, А.Г. Пайкин, В.А. Шулов, Д.А. Теряев, А.Д. Теряев, В.И. Энгелько, К.И. Ткаченко Результаты испытаний на двигателе РД33 лопаток компрессора из стали ЭП888Ш, облученных сильноточным импульсным электронным пучком.....	305
Г.Ф. Громыко, Н.П. Мацука Математическое моделирование процесса лазерной обработки композиционных материалов.....	308
Ю.И. Дудчик Получение изображения объектов в рентгеновских лучах с использованием элементов преломляющей рентгеновской оптики.....	311
Ю.И. Дудчик, Л. Пина, Л.А. Власукова, Ф.Ф. Комаров Рентгенооптический стенд для анализа малоуглового рассеяния и дифракции рентгеновских лучей.....	314
А.К. Есман, В.К. Кулешов, Г.Л. Зыков Интегральный кремниевый пиксель-приемник ИК-излучения на АП-конверсии.....	317

А.И. Зац, В.В. Левенец, А.А. Щур, Е.А. Чернов Применение ядерной реакции $^{40}\text{Ar}(p, \gamma)^{41}\text{K}$ для исследования профиля распределения аргона в материалах на основе циркония	320
В.М. Иевлев, С.В. Канныкин, В.В. Колос, С.Б. Кушев, М.И. Маркевич, В.Ф. Стельмах Электрические характеристики и их термостабильность гетероструктуры $\text{TiN}/\text{TiSi}_2/\text{Si}$, полученной при импульсной фотонной обработке	323
Н.М. Казючиц, М.С. Русецкий, А.С. Шуленков, В.М. Кукушкин, С.С. Мартынов, В.С. Хрунов, Ю.В. Тузов, Г.В. Гацкевич, Д.С. Кандыбович Применение синтетического алмазного детектора для измерения параметров радиационного поля радиотерапевтических установок	326
И.К. Ковальчук, В.В. Левенец, А.П. Омельник, А.А. Щур, Б.М. Широков Распределения Ge в пленках сплава Si-Ge, полученных методом CVD.	329
А.В. Леонтьев, Ю.А. Леонтьев, В.А. Новиков TREC 2D – объектно-ориентированная программа моделирования технологий ионной имплантации	332
Д.Н. Мармыш, В.В. Могильный Запись фазовых голограмм в стеклообразных слоях ПММА с фенантренхином при повышенных температурах	335
О.В. Мильчанин, И.В. Конопляник, Я.А. Соловьев, А.С. Турцевич Особенности низкотемпературного формирования силицида платины для контактных слоев силовых диодов Шоттки	338
В.В. Могильный, А.И. Станкевич, А.В. Трофимова Увеличение эффективности записи фотонаведенного двулучепреломления в бензальдегидных полимерах	340
А.С. Новиков, А.Г. Пайкин, В.А. Шулов, О.А. Быценко, Д.А. Теряев, А.Д. Теряев, В.И. Энгелько, К.И. Ткаченко Разработка электронно-лучевого технологического процесса восстановления свойств лопаток турбины ГТД из сплава ЖС26НК с жаростойким покрытием NiCrAlY	343
В.И. Попечиц Применение трехкомпонентных растворов красителей для радиационного мониторинга	346
А.Е. Почтенный, И.П. Ильюшонок, А.Н. Лаппо, Б. Штиллер Исследование тонкопленочных структур на основе фталоцианина меди и производных перилена методами фотоассистированной электросиловой микроскопии Кельвина и сканирующей туннельной спектроскопии	348
А.А. Рыжевич, С.В. Солоневич Методы формирования полых полей и возможности их применения для лазерной сварки металлов	351
В.А. Скуратов, Н.С. Кирилкин, А. Волков, Г. Буйнаровски, К. Хаванчак Мишенное устройство микролюминесцентной системы на циклотроне ИЦ-100	354
А.В. Федосов, С.В. Лунев, С.А. Федосов Влияние одноосной упругой деформации на подвижность носителей тока в монокристаллах n-Si при наличии глубоких энергетических уровней	357
В.А. Шулов, О.А. Быценко, Д.А. Теряев, А.Д. Теряев, В.И. Энгелько, К.И. Ткаченко Разработка технологического процесса восстановления свойств лопаток компрессора ГТД из жаропрочной стали ЭП866Ш с применением сильноточных импульсных электронных пучков	360
Авторский указатель	363

SECONDARY PROCESSES IN GASEOUS BORON ACCOMPANYING THE CASCADE DECAY OF THE 1S-VACANCY

S.Bruhl¹⁾, A.G.Kochur²⁾

¹⁾ Institut für Experimentalphysik, Universität Hamburg, Luruper Chaussee 149, D-22761 Hamburg, Germany, dr.stefanbruehl1@alice-dsl.de

²⁾ Rostov State University of Transport Communication, Narodnogo Opolcheniya 2, Rostov-na-Donu, 344038 Russia, agk@rqups.ru

We employ the Monte-Carlo technique to simulate the processes in gaseous boron initiated by 1s-photoionization of boron atoms. The processes of excitations/ionizations of atoms by photons and electrons emitted by the neighboring decaying atoms are considered. It is found that the medium effect becomes noticeable at atomic densities of about $2.5 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$.

Introduction

Cascading decay of an atomic inner-shell vacancy is a fundamental atomic process leading to multiple ionization and emission of complex multi-component electron spectra and photon spectra. At the first decay steps when the decaying atom emits photons and electrons of great energies, these may well cause the ionization of neighboring atoms and thus trigger new cascades. Although the initial-inner-vacancy cascades are being studied since sixties, the effect of the surrounding media has not yet been addressed.

In this work we use the Monte Carlo (MC) technique to simulate the processes initiated by photoionization of the boron atoms in gas phase at various pressures in the interaction zone.

Method of calculation

The interaction zone is a cylinder of a 0.1 cm radius. A narrow primary photon beam ionizes the atoms on the cylinder axis. Photons and electrons produced by the decay processes are surveyed as they propagate through the media: the photons can be absorbed, the electrons scattered elastically or inelastically. Absorption of a photons or inelastic scattering of an electron produce excited atomic states which may start to decay themselves.

The MC code is written in Java. It accesses a relational database which contains the atomic structure data like cross sections and transition matrix elements. It makes use of the object relational mapping tool Hibernate and the Spring framework [1,2].

The following processes are considered in our simulations:

- all radiative and radiationless decay pathways for each initial and intermediate ionic state,
- photoionization by primary and cascade-produced photons,
- excitation/ionization of atoms by cascade-produced electrons,
- the processes of additional monopole excitation/ionization upon photo- and electron-impact ionization,
- elastic scattering of electrons

The quantities needed for the MC simulations are then radiative and radiationless (Auger, Coster-Kronig) transition rates, photoionization cross

sections, electron impact excitation and ionization cross sections, elastic electron scattering cross sections, shake up and shake off probabilities due to photo- and electron impact ionization.

All the above values (except elastic electron scattering cross sections [3]) are calculated in configuration-average approximation with the Pauli-Fock wave functions for the core and continuous spectrum states. Calculated photoionization and electron impact ionization cross sections are presented in Fig. 1, 2, where they are compared with available data from literature.

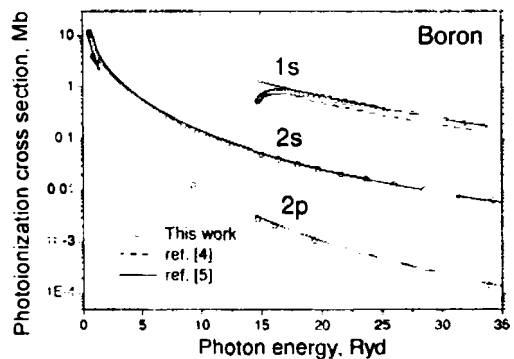


Fig. 1. Partial photoionization cross sections for the boron atom

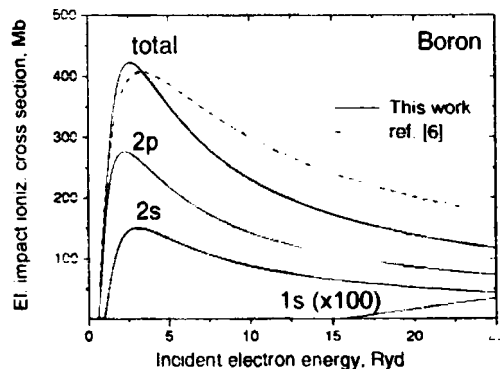


Fig. 2. Partial and total electron impact ionization cross sections for the boron atom

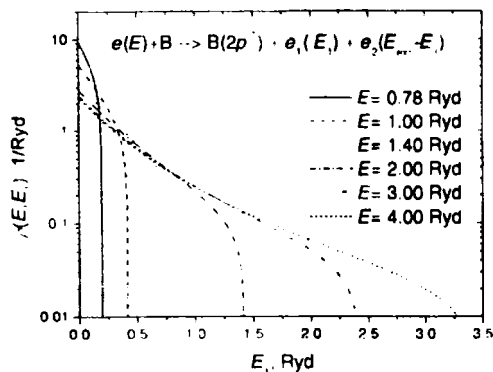


Fig.3. Densities of probabilities for one of the electrons to have an energy E_1 upon 2p electron impact ionization of B

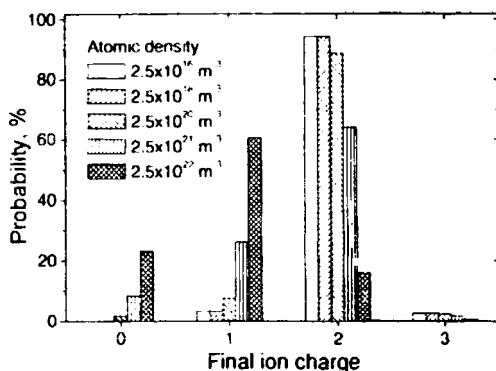


Fig.4. Calculated final B⁺ ion charge spectra upon photoionization of gaseous boron with 20 Ryd photons at various atomic densities in the interaction zone.

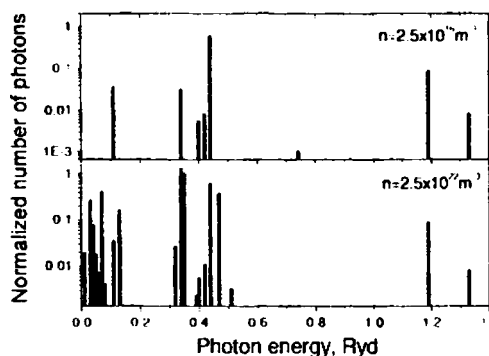


Fig 5. Calculated photon emission spectra upon photoionization of gaseous boron with 20 Ryd photons at low and high atomic densities in the interaction zone

Upon nl -subshell electron impact ionization at the incident electron energy E two electrons in the final state share the excess energy $E_s = E - I_{nl}$. The mode of this energy sharing is crucial for realistic MC simulations. We calculated the densities of probabilities $\rho(E, E_1)$ for one of the elec-

trons to have an energy E_1 upon electron impact ionization at an energy E (the other one has then $E_2 = E_s - E_1$). The results in the case of 2p electron impact 2p-ionization at various incident electron energies are presented in Fig.3. One can see that the energy sharing is very asymmetric.

We found a simple two-parameter formula which interpolates the distributions $\rho(E, E_1)$ for 2p and 2s electron impact ionizations.

Results and discussion

Fig.4. shows calculated final-ion-charge distributions at various atomic densities in the interaction zone.

Low-energy photon emission spectra and electron spectra from the interaction zone at low and high atomic densities are shown in Figs. 5 and 6.

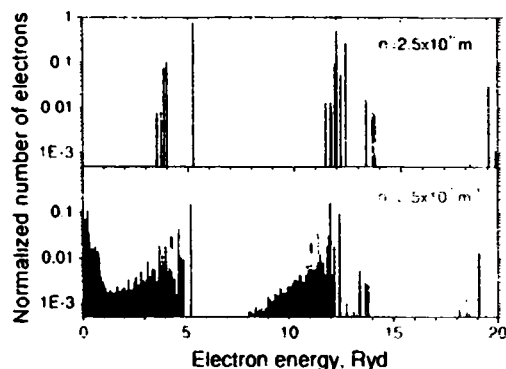


Fig 6. Calculated electron spectra upon photoionization of gaseous boron with 20 Ryd photons at low and high atomic densities in the interaction zone.

One can see from Figs.4-6 that the ion-yield, photon and electron cascade spectra are sensitive to the environment. As can be seen from Fig.4 the effect is significant starting from the atomic density of about 10^{20} m^{-3} . Inclusion of the medium effect is obligatory in theoretical description of the decay cascades in dense samples, like liquids and solids.

References

1. Bauer C. and King G. Java Persistence with Hibernate, Manning: 2007
2. Walls C. Spring in Action, 2nd Edition, Manning: 2007
3. Jablonski A, Salvat F and Powell C J NIST Electron Elastic-Scattering Cross-Section Database - Version 3.0 NIST, Gaithersburg, MD: 2002
4. Badnell N.R., Petrin D. and Stoica S. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. -1997 - 30 - p. L665
5. Verner D.A., Ferland G.J. et al. ApJ - 1996, -465 - p.487
6. Kim Y.-K., Irikura K.K. et al. Electron-Impact Ionization Cross Section for Ionization and Excitation Database (version 3.0). Online: <http://physics.nist.gov/ionxsec>. NIST, Gaithersburg, MD: 2004

SEMICONDUCTOR NANOCRYSTAL FABRICATION UNDER LASER IRRADIATION IN LIQUIDS

L.A. Golovan¹⁾, P.A. Perminov²⁾, G.D. Ivlev³⁾, I.O. Dzhun¹⁾, A.A. Ezhov¹⁾, S.V. Zobotov^{1,2)},
E.I. Gatskevich³⁾, V.L. Malevich³⁾, P. K. Kashkarov^{2,1)}

^{1) Physics Department, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia,}

^{2) Russian Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, Russia}

^{3) B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus}

The silicon and III-V semiconductor nanocrystals were fabricated under the laser irradiation by pico- and nanosecond pulses in different liquids. The formed nanoparticles were studied by the atomic force-microscopy and the Raman spectroscopy. The influence of pulse duration and energy on the nanoparticle formation was studied. Sizes of the nanocrystals range from 2 to 100 nm depending on the irradiation regime.

Introduction

The nanoparticle formation at the laser ablation of solid state targets placed into different liquids stimulates the rising interest of researchers during the last five years [1 – 3]. This method has a set of advantages in comparison with the traditional laser nanofabrication at the laser ablation in gases: the nanoparticles are chemically pure, have the smaller size and spatial dispersion [4, 5]. However, the semiconductor nanocrystal fabrication by this method has not been sufficiently investigated in detail to the present time.

The aim of our work is the nanofabrication and the structural study of the silicon particles in various liquids with the different viscosities and temperatures.

Experimental

As the buffer liquids we used the distilled water, the glycerol at 50 °C and the liquid nitrogen. In the first two cases the monocrystalline silicon, gallium phosphide, gallium arsenide, and cadmium telluride targets were placed in a 15 ml cell filled by the liquid. In some cases the liquid randomization took place by means of a magnetic mixer. At the experiments with the liquid nitrogen the low-temperature liquid filled a Dewar without outside mixing. The employed samples were irradiated by focused pulses generated by a picosecond Nd:YAG laser (1064 nm, 32 ps, ~ 10 mJ) or nanosecond ruby laser (694 nm, 40 ns, up to 1.5 mJ). The duration of the irradiation processes reached up to 60 minutes at the repetition rate 10 Hz.

The Raman spectroscopy and atomic-force microscopy studies were carried out at the precipitated nanoparticles after the nanofabrication. The irradiation was also accompanied by measurement of the samples' maximal temperature.

Results and discussions

The atomic-force microscopy revealed the spherical shape of the formed nanoparticles with the mean size about 10 nm. For silicon nanoparticles the Raman spectroscopy demonstrated the narrow line near 520 cm⁻¹ (see Fig. 1 for example) corresponding to the crystalline silicon phase. Other Raman lines were not registered, which allows us to conclude that the formed nanostructures are the silicon nanocrystals.

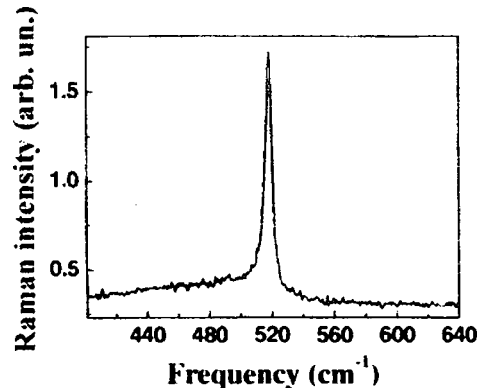


Fig. 1 Raman spectrum from nanoparticles formed via laser ablation in the distilled water.

More detailed analysis of the atomic-force measurement data allows obtaining the histograms for the silicon nanoparticle size distribution (see Fig. 2). The nanoparticles have the different peak size (from 7 to 20 nm) and the spatial dispersion depending on the buffer liquid.

We suppose the following mechanism of the nanocrystal formation. The focused laser beam results in the ablation of the monocrystalline silicon target placed into the liquid. The ablated silicon atoms decelerate because of the collisions with the molecular environment and agglomerate to the nanocrystals [6]. The nanocrystal formation conditions (chemical composition, temperature, and viscosity) are various in the different buffer liquids. As a result we obtain the nanocrystals with the different sizes.

To confirm our words we shall consider the results presented on Fig. 2 more detailed below.

The size distribution histogram is the almost symmetrical peak at the ablation in the water (Fig. 2(a)). The distribution maximum is equal to 20 nm, the mean size – 23 nm. In contrast to the silicon ablation in the air at the similar conditions [7] the mean nanoparticle size increases to 2 – 3 times. Most probably, such behavior determines by the significant vapour pressure of the buffer liquid and agglomeration efficiency increasing in consequence of it. Really, at the ablation the environment temperature is comparable or higher than the melting temperature for the silicon target (1423 °C). This temperature

exceeds the critical temperature for the usable liquids essentially, with the vapour pressure being about several kilobars [1].

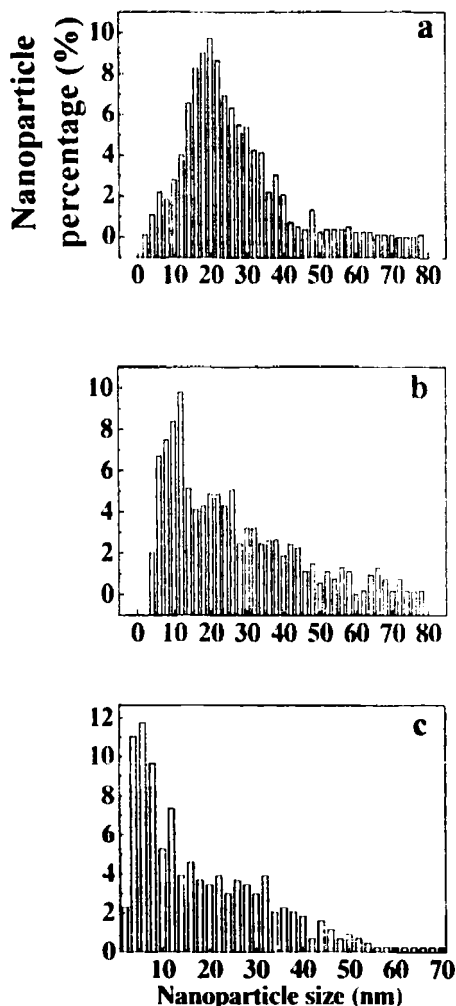


Fig. 2 The size distribution histograms of the silicon nanocrystals formed via laser ablation in the distilled water (a), the glycerol at 50 °C (b) and the liquid nitrogen (c).

The histogram for the ablation in the glycerol characterizes by the more wide distribution in contrast to the one for the ablation in the water. The distribution has the clear peak with the 12 nm maximum and the broad "tail", the mean size is equal to 24 nm (Fig. 2(b)). It is an evidence of the existence of the two nanoparticle types most likely. First is smaller particles of the size about 10 nm, second is bigger ones with the size about 20 nm and more broad spatial dispersion. Such histogram appearance may be caused by the second ablation phenomenon in liquids [5]. The phenomenon essence consists in the arising of cavitation bubbles in the plasma cloud near the ablated target at the high temperature. The bubbles are collapsed and there is the high concentration of the silicon atoms in the small liquid volume as a result. The agglomeration efficiency increases and the big nanoparticles arise besides the small nanoparticles formed at the direct ablation upon the photon action on the target.

At last the histogram for the liquid nitrogen has the narrow peak at 7 nm and the broad "tail" similar to one for the glycerol, the mean nanoparticle size is equal to 9 nm (Fig. 2(c)). The mean nanoparticle size decreasing connects with the small lifetime of the laser-induced plasma cloud at the low temperature most likely. Also draw attention to the nanoparticle "tail" is smaller in comparison with the distribution for the glycerol. It is an evidence of the cavitation bubbles efficiency decreases at the low-temperature.

Laser ablation of Si and GaAs in water under irradiation with a single nanosecond laser pulse with duration of 80 ns has been studied through the measurement of time dependence of reflectivity of the probe radiation (1.06 μm) from the irradiated area. The peak brightness temperatures characterizing laser heating of Si and GaAs surfaces in water were also determined at the laser energy densities which are above as well as below ablation thresholds for these materials

During ablation the intensive luminescence of the laser-induced plasma layer formed near the semiconductor-water boundary was observed. At the moment the semiconductor melting layer arises, the reflectivity of the probe beam achieves the peak value and then in the course of about 200 ns declines up to the value that is near the reflectivity corresponding to the solid state. The lack of flat part on the curve of the temporal dependence of the probe beam reflectivity that is typical for laser ablation in air is explained by the formation of laser-induced plasma. It has been established that the ablation thresholds in air and in water are distinguished only slightly both for Si and for GaAs. This result is supported by the numerical simulation performed.

Conclusion

Thus, we have shown a possibility to form the semiconductor nanocrystals of the desirable size and the spatial dispersion by means of the laser ablation in the proper buffer liquid.

Acknowledgements

This work was supported by Russian Foundation for Basic Research, the projects № 08-02-90024 and 09-02-00888, and Belorussian Foundation for Basic Research, the projects № Ф08Р-174.

References

1. P.V. Kazakevich, V.V. Voronov, A.V. Simakin, G.A. Shafeev // *Quantum Electronics*.— 2004.— T. 34.— P. 951.
2. R.A. Ganeev, M. Baba, A.I. Rysanyansky, et al. // *Appl. Phys. B*.— 2005.— V. 80.— P. 595.
3. S. Barcikowski, A. Menendez-Manjon, B. Chichkov, et al. // *Appl. Phys. Lett.* — 2007.— V. 91 — 083113.
4. S. Besner, A.V. Kabashin, F.M. Winnik, M. Meunier // *Appl. Phys. A*.— 2008.— V. 93.— P. 955.
5. A. V. Kabashin, M. Meunier // *J. Phys.*— 2007.— V. 59.— P. 354.
6. Yu. I. Petrov, *Physics of Small Particles* (in Russian), Moscow: Nauka, 1982.
7. S.V. Zaboltnov, A.A. Ezhov, L.A. Golovan, et al. // *Semiconductors*.— 2007.— V. 41.— P. 998.

MODELING OF IRON OXIDE REDUCTION IN A PLASMA JET BY THE PRODUCTS OF METHANE CONVERSION

B.B. Khina¹⁾, P.S. Grinchuk²⁾

¹⁾Physico-Technical Institute, National Academy of Sciences, 10 Kuprevich St., Minsk 220141, Belarus, phone: (+375 29) 302-9387 (mob.), e-mail: khina@tut.by

²⁾Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Sciences, Minsk 220072, Belarus, phone: (+375 17) 284-1346, e-mail: gps@hmti.ac.by

Iron oxide scale, which consists of FeO and Fe₃O₄, has been accumulated in Belarus in a large amount as a waste of the Belorussian metallurgical works and heat-treatment departments of machine-building factories. Currently, the reduction of iron oxide for further use of pure iron powder for producing machine parts via the powder metallurgy route is an urgent problem. In this work, a heat transfer model for the reduction of iron oxide particles in a plasmatron is developed, which permits calculating the temperature, heating rate and particle velocity. Thermodynamic modeling (TM) in different temperature intervals accounting for possible phase transitions is used for determining the composition of gas phase necessary for the reduction of iron oxide. The results of modeling permit estimating the optimal process parameters, which provide complete reduction of the iron oxide powder to iron: the temperature interval, initial methane-to-oxygen ratio and the mass ratio of iron oxide to the gas mixture.

Introduction

The problem of out-of-furnace production of iron powder by direct reduction of iron ore using hydrogen-base gas media is a subject of extensive investigation [1,2]. In most of the experimental studies, the processing temperature did not exceed the melting temperature of iron oxides or was still lower, $T < 1000$ °C [1,2]. Hence the rate-limiting stage of was solid-state diffusion, which required a long-time annealing, from about 10 min to ~1 h depending of the initial particle size and temperature.

In Belarus, the iron oxide scale, which consists of FeO (main constituent) and Fe₃O₄, has been accumulated in a large amount as a waste of rolling mills of the Belorussian metallurgical works in Zhlobin (about 30,000 tons annually) and heat treatment departments of machine-building factories. At the same time, a need for iron powder as a raw material for producing machine parts via the powder metallurgy route is covered mainly by import while the market price of the powder is steadily rising.

Therefore, the problem of producing iron powder from industrial waste, namely the iron oxide scale, is urgent. Developing an up-to-date, cost and energy efficient technology for reduction of iron oxide to pure iron powder necessitates, first of all, estimating the optimal range of process parameters, e.g. temperature, composition of the reducing gas, gas-to-powder mass ratio, etc. The basic idea of this work is to use a plasmatron for reduction of iron oxide by the products of high-temperature conversion of methane-oxygen gas mixture; the latter is less expensive as compared with pure hydrogen. Plasma-based technologies have acquired a certain use in chemistry and metallurgy [3]. The important features of these processes are high temperature and fast rate of chemical reactions along with an opportunity of designing a highly productive facility. It should be outlined that heterogeneous reactions in such a situation proceed in non-isothermal conditions and the underlying physics is very complex.

The objective of this work is to develop a mathematical model and estimate optimal parameter ranges for the reduction of iron oxide in a plasmatron where the temperature and composition of the gas phase can be varied within a wide range while the processing time of an individual oxide particle is

small, $t \sim 0.1$ s. In this work, both the heat transfer theory and thermodynamic modeling (TM) are used. The latter has become increasingly important in the synthesis and processing of advanced materials [4]. For TM, we use software program ASTRA-4 with a thermodynamic database (TDB) containing a large number of inorganic compounds, which permits finding the equilibrium state of a multicomponent multiphase reacting system in different regimes (e.g., adiabatic, isobaric-isothermal, etc.) [5].

Powder heating in a plasma jet

The model for powder heating is developed for a vertical plasmachemical reactor with cylindrical geometry. Hot reactive gas (products of incomplete methane conversion in oxygen in the plasma jet) with inlet temperature $T_{g,in}$ and mass flow rate G_g , carrier gas (argon) with temperature $T_{c,in}$ and flow rate G_c , and the iron oxide powder with parameters $T_{p,in}$ and G_p are fed from below (at $z=0$). Since $T_{g,in} \neq T_{c,in}$, the initial temperature of the gas mixture at $z=0$, $T_g(t=0)$, is determined from the heat balance equation

$$T_g(t=0) = (c_{p,c}T_cG_c + c_{p,g}T_{g,in}G_g) / [(G_c + G_g) \bar{c}_{p,p}], \quad (1)$$

where c_p is the heat capacity, subscripts c and g refer to the reactive gas and carrier gas, and $\bar{c}_{p,p}$ is the average heat capacity.

Further cooling of the gas mixture during its flow in the reactor is described as

$$\bar{c}_{p,g} (G_g + G_c) dT_g/dz = -2\pi R_{in} Q_{w,g}(z) - 2\pi R_{in} \alpha_w [T_g(z) - T_w(z)] - \pi^2 R_{in}^2 \alpha_p N_p(z) d_p^2 [T_g(z) - T_p(z)], \quad (2)$$

where $Q_{w,g}$ heat flux by thermal radiation from the gas to the inner wall, $T_w(z)$ and $T_p(z)$ are the temperatures of the wall and particles, correspondingly, d_p is an average diameter of oxide particles, N_p is their number per unit volume, α_w and α_p are coefficients of convective the heat transfer at the wall/gas and particle/gas interfaces.

The condition of constancy of the mass flow for the particles gives the following expression for N_p :

$$N_b(z) = 6G_n / [1 \pi^2 d_p^3 R_n^2 \rho_p u_p(z)], \quad (3)$$

where u_p is the particle velocity and ρ_p is their density. The heat flux by thermal radiation, $Q_{w,g}$, is determined using the radiative transfer theory [6].

Powder heating in the reactor is described as follows:

$$\rho_p d_p C_p dT_p/dt = 6\{(\alpha_p [T_g(z) - T_p(z)] + \sigma_0 \epsilon_{eff} \psi [T_w^4(z) - T_p^4(z)]\}, \quad (4)$$

$$dT_p/dz = 6\{(\alpha_p [T_g(z) - T_p(z)] + \sigma_0 \epsilon_{eff} \psi [T_w^4(z) - T_p^4(z)]\} / (u_p \rho_p d_p C_p). \quad (5)$$

Here $\psi = 0.025$ is the effective view-angle coefficient for the particle-wall system, σ_0 is the Stefan-Boltzmann constant, and ϵ_{eff} is the effective emissivity factor, $\epsilon_{eff} = \epsilon_p \epsilon_w / (\epsilon_p + \epsilon_w - \epsilon_p \epsilon_w)$, where subscripts p and w refer to the particle and the wall, correspondingly. The coefficient of gas-particle heat transfer is expressed as $\alpha_p = \lambda(2 + Re_p^{0.5}) / (2d_p)$, where λ is the thermal conductivity of the gas phase, $Re_p = |u_p - u_g| / (2\eta)$ is the Reynolds number, η is the kinematic viscosity.

Estimates have shown that convective heat transfer dominates the particle heating: it yields about 90% of the total heat flux. Since the heat transfer coefficient depends on the gas-powder relative velocity, the equations for motion of both gas and powder particles should be included into the model. For oxide particles we have

$$d|u_p|/dz = -g/u_p(z) - 3\rho_g C_d(Re_p) |u_p(z) - u_g| |u_p(z) - u_g| / [4d_p \rho_p u_p(z)], \quad (6)$$

where $C_d = (24/Re_p)(1 + Re_p^{1/6})$.

From the continuity equation $d(\rho_g u_g)/dz = 0$ it follows that $\rho_g u_g = \text{const}$. Hence the gas-phase velocity can be determined from the mass balance condition taking into account the Mendeleev-Clapeyron equation $\rho_g = p(z)M_g / (RT_g)$, where M_g is the average molar mass and R is the universal gas constant. Then we can write

$$u_g = (G_g + G_c)RT_g(z) / (\pi R_n^2 M_g \rho(z)), \quad (7)$$

where $p(z)$ is the gas pressure. Pressure distribution along the reactor can be determined using the momentum conservation law $\rho_g u_g \partial u_g / \partial z = -\partial p_g / \partial z + \rho_g F_{vol}$, where F_{vol} are the volume forces acting on gas. The latter include gravity and hydrodynamic drag due the solid particles and that due to gas friction against the wall. Determining $\partial u_g / \partial z$ from Eq. (7), the following equation is obtained:

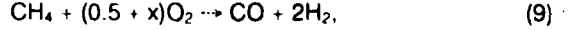
$$\partial p_g / \partial z = [\partial T_g / \partial z + g/u_g^2 + 3G_p C_d(Re_p) (u_p - u_g) |u_p - u_g| / (4\pi R_n^2 \rho_p u_p u_g^2)] / [p^{-1} - (\rho_g u_g^2)^{-1}], \quad (8)$$

where $\xi(Re_w) = 0.316/Re_w^{0.25}$ and $Re_w = 2R_n u_g / \eta$.

Thus, the temperature and velocity of iron oxide particles can be determined during their motion in the reactor by solving the system of equations (2)-(8).

Thermodynamic modeling

The goal of TM, which was performed using software product ASTRA-4, is to determine an optimal range of the technological factors such as the gas phase composition required for the reduction of iron oxides and the gas-to-powder mass ratio. The formal brutto-reaction of methane conversion in a plasma jet looks as



where x is the excess oxygen factor, which in calculations was varied from -0.2 to 0.7. During TM, the gas pressure was assumed to be $P=98$ kPa. To decrease the amount of work, the first series of calculations was performed in adiabatic conditions, which permitted determining the equilibrium composition of gas phase at different adiabatic temperatures T_{ad} ; the mass of powder was taken as 10% of the gas mass. The oxide layer formed on iron and steels during thermal oxidation consists of FeO , Fe_3O_4 and Fe_2O_3 whose thickness ratio is 95:4:1 [7]. Then, taking into account the corresponding densities, the powder composition is 95.33% FeO + 3.73% Fe_3O_4 + 0.94% Fe_2O_3 (wt.%). The calculated equilibrium composition of the system is shown in Fig. 1.

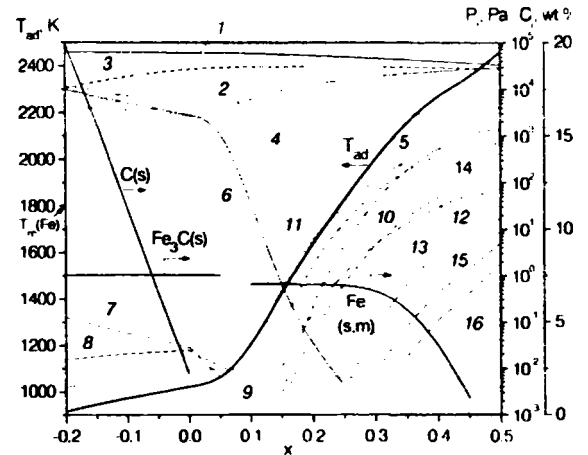


Fig. 1. Equilibrium composition of the gas phase and condensed substances (C, solid or molten Fe, Fe_3C) and the T_{ad} value obtained by TM in the adiabatic conditions: H_2 (1), H_2O (2), CO (3), CO_2 (4), H (5), CH_4 (6), C_2H_6 (7), C_2H_4 (8), CH_2O (9), Fe (10), $FeOH$ (11), FeO , H_2 (12), FeO (13), OH (14), O (15), O_2 (16).

From Fig. 1 it is seen that the at $x \leq 0.05$ all the iron initially contained in oxides converts into cementite Fe_3C , i.e. the gas atmosphere (in equilibrium with the condensed phases) is carburizing due to the presence of methane and small amounts of C_2H_6 and C_2H_4 . It should be noted that at $x=0.05$ the adiabatic temperature $T_{ad}=1064$ K is below the decomposition point of Fe_3C (1525 K). Pure solid iron forms only at $x \geq 0.1$ when the gas atmosphere becomes reducing: it consists mainly of H_2 , CO , H_2O , CO_2 and small amounts of atomic hydrogen and CH_2O while the concentration of gaseous iron oxides is small, the adiabatic temperature being above 1200 K. At $x \geq 0.25$ the adiabatic temperature exceeds the melting point of

iron, $T_m(\text{Fe}) = 1809 \text{ K}$, and gasification of iron in the form of Fe, FeOH and FeO_2H_2 molecules begins (Fig. 1). Therefore, during the process the particle temperature should not substantially exceed the $T_m(\text{Fe})$ value and the gas phase composition should provide complete reduction of iron oxides with an optimal consumption of methane, i.e. $x \geq 0.25$.

To determine the optimal parameter range, further calculations were carried out in isobaric-isothermal conditions for three temperature intervals which were determined using equilibrium diagrams Fe-O and Fe-C [8]: (1) $T < T_m(\text{FeO})=1697 \text{ K}$ where the reduction of iron oxide is controlled by solid-state diffusion (a "slow" process), (2) $T_m(\text{FeO})=1697 \text{ K} < T < T_{eu}(\text{Fe-O})=1796 \text{ K}$ (see Fig. 2) where solid iron can form inside the molten FeO particle or on the surface of the latter, and (3) $T > T_{eu}(\text{Fe-O})=1796 \text{ K}$ where two immiscible melts exist, viz. the Fe-base and the FeO-base, and the product will form either inside the liquid FeO drop or on its surface.

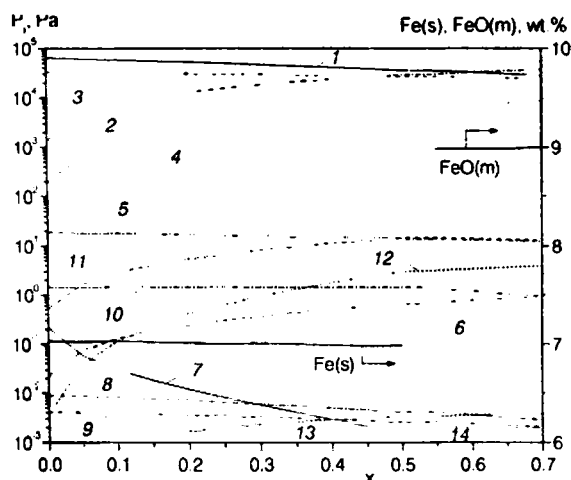


Fig. 2. Equilibrium composition of the gas phase and condensed substances (solid Fe and molten FeO) obtained by TM in the isobaric-isothermal conditions at $T=1750 \text{ K}$: H_2 (1), H_2O (2), CO (3), CO_2 (4), H (5), OH (6), CH_4 (7), C_2H_4 (8), CH_2O (8), CHO (9), Fe (10), FeOH (11), FeO_2H_2 (12), CH_2O_2 (13), CH_3O (14).

From Fig. 2 it is seen that at $x > 0.5$ the gas atmosphere becomes oxidizing for iron, and only molten FeO is in equilibrium with the multicomponent gas phase. TM has also shown that at a higher temperature, $T=1823 \text{ K} > T_m(\text{Fe})=1809 \text{ K}$, intensive gasification of liquid Fe takes place at $x > 0.45$ and at the same time liquid FeO appears. Thus the optimal range for the excess oxygen factor is $0.25 \leq x < 0.4$.

A series of calculations in isobaric-isothermal conditions at $x=0.35$ for a wide temperature range was performed varying the gas-to-powder mass ratio. As a result, the minimal value, F, which can provide complete reduction of iron oxide, was determined (Fig. 3). The optimal value for the aforesaid temperature intervals is $F=2$. Besides, TM in the isobaric-isothermal regime was carried out at

$x=0.25-0.35$ and $F=2$ for $T=1073-3273 \text{ K}$ in order to determine the equilibrium gas-phase composition. The latter is necessary for calculating the parameters of model (2)-(8): average molar mass M_g and heat capacity of the gas phase $c_{p,g}$, its thermal conductivity λ and viscosity η .

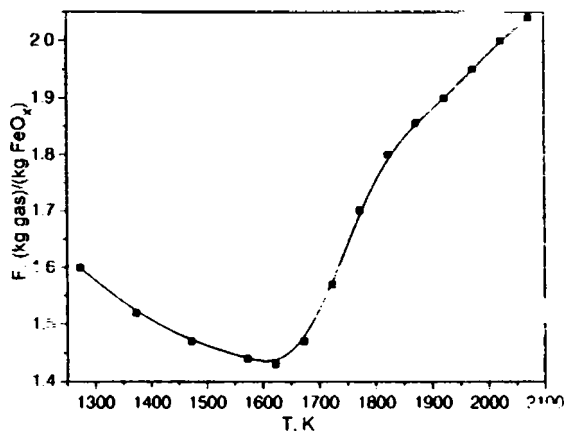


Fig. 3. The gas-to-powder mass ratio, which is necessary for complete reduction of iron oxide, vs. temperature.

Conclusion

The results of thermal and thermodynamic modeling have revealed a possibility of producing iron powder by reducing the iron oxide (wastes of metallurgical and machine-building industry) in a plasmochemical reactor and permitted determining the range of optimal technological parameters in which the target product can be obtained: the excess oxygen factor x , gas-to-powder mass ratio F and the temperature range. The results obtained by numerical modeling are being used in the development an experimental reactor, which is currently underway.

References

1. Pineau A., Kanari N., Gaballah I. // *Thermochimica Acta*. - 2006. - 447. - P.89.
2. Bahgat M., Khedr M.H., Nasr M.I., Sedeek E.K. // *Metallurgical and Materials Transactions B*. - 2007. - 38. - P.5.
3. Tsvetkov Yu.V., Panfilov S.A. *Low-temperature plasma in the reduction processes*. - Moscow: Metallurgiya, 1980. - 359 pp.
4. Belov G.V. *Thermodynamic modeling: methods, algorithms, programs*. - Moscow: Nauchnyj Mir, 2002. - 184 pp.
5. Vatolin N.A., Moiseev G.K., Trusov B.G. *Thermodynamic modeling of metallurgical processes*. - Moscow, Metallurgiya, 1994.
6. Adzerikho K.S., Nogotov E.F., Trofimov V.P. *Radiation transfer in two-phase media*. - Minsk, Nauka i Tehnika, 1987. - 166 pp.
7. Chen R.Y., Yeun W.Y.D. // *Oxidation of Metals*. - 2003. - V.59. - P.433.
8. Kubaschewski O. *Iron-binary phase diagrams*. - Berlin: Springer-Verlag, 1982. - 184 pp.

ELEMENTAL COMPOSITION OF CHROMIUM/TITANIUM SYSTEM AFTER COMPRESSION PLASMA FLOWS INFLUENCE

P. Konarski¹⁾, V.I. Shymanski²⁾, V.V. Uglov²⁾, N.N. Cherenda²⁾, V.M. Astashinski³⁾

¹⁾Tele and Radio Research Institute, Ratuszowa 11, 03-450 Warszawa, Poland,
tel. +4822-8319271, e-mail:piotr.konarski@itr.org.pl

²⁾Belarusian State University, Nezavisimost ave. 4, 220030 Minsk, Belarus
tel. 8 (017) 2095512, e-mail:uglov@bsu.by

³⁾Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, Nezavisimosti ave. 70, 220072 Minsk, Belarus, tel. 8 (017) 2841065, e-mail:ast@imaph.bas-net.by

The results of elemental composition of chromium/titanium system treated by compression plasma flows (CPF) are presented in the work. The samples were prepared with chromium coating deposition (1 μm thick) and next CPF influence with absorbed energy density 19 – 35 J/cm^2 . Numerical solution of thermo conductivity equation showed that the CPF treatment provides the melting of the near surface layer and high solidification speed ($10^5 - 10^7$ K/s). The nitride TiN forms in result of high temperature (more than 2000 K) as an outer dendrite layer. This layer prevents the nitrogen penetration into the melted zone and because of it, the nitrogen concentration is decreased with absorbed energy density rising. Also the outer nitride layer results in formation near surface area with decreased chromium concentration.

Introduction

The concentrated energy flows are widely used for modification the surface layers of metals and alloys. The traditional methods of treatment, including plasma [1] and laser treatment [2], power ion [3] and electron [4] beams, make it possible to synthesize the near-surface layer, some micrometers thick with enhanced mechanical characteristics [5]. The strengthening after these treatments results from the change of structure and phase composition due to high cooling rates. Still, the engineering features of most of the currently available technologies do not allow to produce the deep modified layers quickly.

The new direction in physics of metals is the application of compression plasma flows (CPF) for modification metal surfaces [6,7]. This method is characterized by relatively short influence duration (about 100 μs) with deep alloying (up to 20 μm) and possibility of different alloying elements choice. The way of alloying by elements deposited on the surface as a coating beforehand (thickness of the coating up to 10 μm) is worked out. Alloying of plasma assisted elements, like for example nitrogen and hydrogen, is also not less important problem. For the purpose the much surface strengthening nitrogen application is more preferable since the nitrides formation occurs.

The main aim of this work is the elemental composition research in the titanium treated by compression plasma flows in nitrogen atmosphere.

Experiment

The objects of the experiments are the samples of commercially available pure titanium (composition at weight %: 0,18 Fe; 0,12 O; 0,07 C; 0,04 N; 0,01 H) which contains minimal quantity of impurities. The chromium coating was deposited on the surface of the samples (the sample dimensions: 1x1 cm and thickness 2 mm) by arc-vacuum deposition method. The parameters of deposition (arc current 100 A, negative supporting voltage 120 V, time of deposition 10 min) resulted in producing the chromium coating layer 1 μm thick.

Then the formed chromium/titanium systems were treated by CPF, generated in magnetic plasma compressor in nitrogen atmosphere with residual

pressure 400 Pa. For uniform distribution of the alloying elements on the exposed surface, the CPF influence was repeated three times with interval of 20 s. The absorbed energy density varied in the range from 19 to 35 J/cm^2 by changing the distance from the samples and the electrode from 10 to 6 cm correspondingly (the voltage on the capacitors battery was 4,0 kV).

With the same parameters of CPF influence the series of the titanium samples was treated without chromium coating.

The depth profile analysis of the samples was carried out with the use of SIMS spectrometer SAJW-05 model [8]. The operating parameters were as follows: primary ion beam: 5 keV, Ar⁺, primary beam diameter: 100 μm , ion gun – 06-350 E Physical Electronics, primary beam raster: 0.007 cm^2 , digital scanning in spiral mode, sputtering rate: 16 nm/min , secondary ion detection area: 0.001 cm^2 , quadrupole mass analyzer – QMA 410 Balzers. Depth profile analysis was performed for selected positive primary ions: ¹⁴N⁺, ⁴⁸Ti⁺ and ⁵²Cr⁺. In order to reduce so called 'matrix effects' in SIMS, secondary ion currents were normalized with respect to the sum of all the registered ion currents. Obtained results of I_x/I_{sum} ratio versus sputtering depth reflect compositional changes of the analyzed systems.

The surface morphology and elemental composition along of the cross-sections were measured additionally by energy dispersive X-ray analysis (EDX-analysis) in accelerating potential 20 keV using the scanning electron microscope LEO 1455 VP model. Cross-section images were received after the etching in chemical solution.

Phase composition of the samples was determined by X-ray diffraction method using Cu-radiation in Bragg-Brentano geometry on the DRON-4 diffractometer.

Theoretical temperature calculation

For the description of the processes taking place in the chromium/titanium system after CPF influence, the space temperature distribution was calculated. For this aim the one-dimension thermal-conductivity

equation with initial and boundary conditions was numerically solved:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k(x, T) \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \right) = c(x, T) \rho(x) \frac{\partial T(x, t)}{\partial t}$$

$$T(x, 0) = T_0,$$

$$-k(x, t) \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = W$$

The heat absorption (and release) in the first kind phase transformation was considered according to [9]. The following math transformations were used in order to take into account the repetition of CPF influence (for heat conductive coefficient):

$$k' = \alpha k_i + (1 - \alpha) k_p,$$

where α is chromium atoms concentration after previous treatment (we assume uniform chromium distribution). The same expressions were used for heat capacity coefficient and density.

The thermal-conductivity equation solution shows that maximum temperature at the samples surface is higher than melting temperature of the components in all regimes of plasma treatment (fig.1). In the case of chromium/titanium system the temperature is a bit lower than in the case of pure titanium system. The thickness of the melted layer depends on the absorbed energy density. The obtained layers have about 10 μm (in case of 19 J/cm^2) and 25 μm (in case of 35 J/cm^2).

Melted layer is much thinner than the bulk material, which results in high solidification speed. According to calculations this speed equals to $10^5 - 10^7$ K/s.

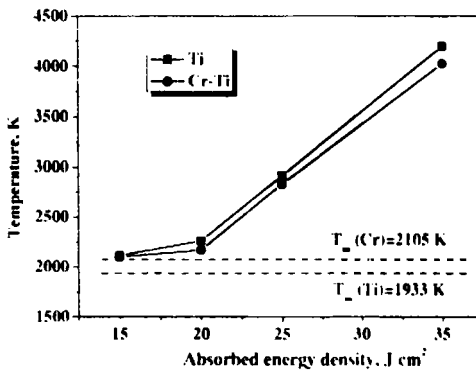


Fig.1 - Dependence of maximum temperature on the absorbed energy density

As a result of rapid cooling after solidification thermal-elastic stresses occur in modified layer. It is caused by the different degree of thermal expansion of the neighboring parts. Estimation of the thermal-elastic stresses values according to [10] showed that in about 10 μm layer compressive stresses about 1 GPa took place.

Results and discussion

After CPF influence the depth of chromium penetration, according the EDX-analysis (Table 1) from cross-sections of the samples, is equal to 10 – 20 μm with its uniform distribution. These results are made agree with theoretical calculations. But the SIMS depth profile analysis results show the existence of

the near surface region (thickness about 1 μm) with reduced chromium concentration (fig.2).

Table 1. Chromium concentration into the titanium after CPF treatment (EDX-results)

Absorbed energy density, J/cm^2	Chromium concentration, at. %
19	3,7
23	1,3
35	0,2

The process of deep alloying by chromium atoms can be described in terms of convective mixing model [11,12]. Due to existence the gradient of temperature and external pressure in CPF influence the cyclic rotation motion appears into the melting layer. The appearance of near surface area with reduced chromium concentration is caused by solidification the outer layer in dendrite structure observed by scan-electron microscope (fig.3)

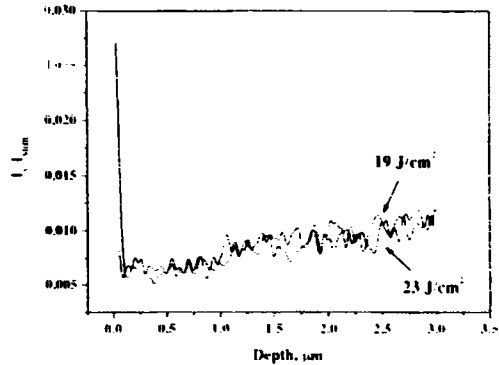


Fig.2 - Chromium concentration profile, SIMS results.

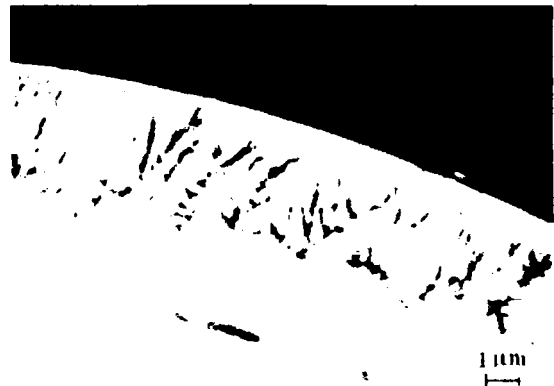


Fig.3 - SEM image of outer layer (absorbed energy density 35 J/cm^2)

This layer may be composed of stoichiometric titanium nitride $\delta\text{-TiN}$, which can be formed even prior to whole layer crystallization. Therefore this outer layer does not take part in the process of cyclic rotation motion of melting layer and there is a lack of chromium atoms in this layer.

The application of nitrogen gas for generating CPF results in saturation of the samples surface by nitrogen atoms. The nitrogen concentration and the depth penetration range decrease with increasing the absorbed energy density (fig.4). In case of energy density 19 J/cm^2 , the nitrogen depth penetration is about 1.5 μm , but in case of 35 J/cm^2 this value is less.

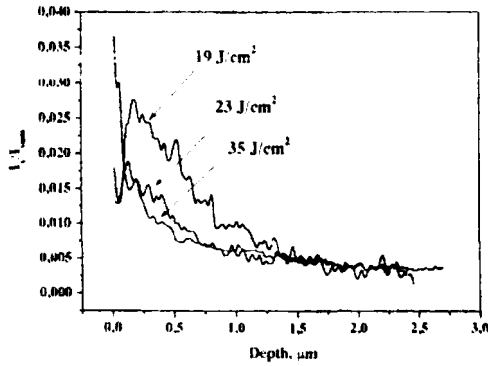


Fig.4 – Nitrogen concentration profile, SIMS results.

The cause of such nitrogen distribution character can be the formation of the outer dendrite layer. Such layer can serve as a barrier layer preventing from nitrogen penetration towards the bulk. In case of higher absorbed energy density (35 J/cm^2) the outer layer is formed earlier and therefore less nitrogen atoms can pass through it. Moreover, since the nitrogen atoms are located closer to the surface, they are not moved by convective flows (as chromium atoms) and their distribution is characterized as a diffusion one.

The obtained SIMS depth profile results are in a very good agreement with the results of XRD analysis (fig.5).

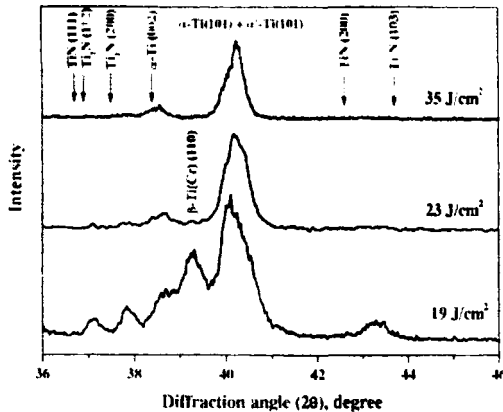


Fig.5 – XRD spectra of the chromium/titanium system after CPF treatment.

The nitrogen saturation of the surface layer results in formation of titanium nitrides TiN and Ti_2N . But with increasing absorbed energy density, the relative intensity of nitrides diffraction peaks falls. Consequently their concentration is decreasing.

The high temperature β -Ti phase forms in the modified layer due to the chromium atoms presence.

Conclusions

The treatment of chromium/titanium system by compression plasma flows with absorbed energy density from 19 to 35 J/cm^2 provides the deep alloying (up to $20 \mu\text{m}$) by chromium atoms as a result of convective mixing. The chromium concentration has a minimum near the surface. The nitrogen concentration decreases with increasing absorbed energy density due to formation of the outer barrier layer with dendrite structure.

Acknowledgements

This research was partly supported by Grant F09M-068 of Belarusian Republic Fund of Fundamental Researches.

The authors thank Gusakova S.V. for SEM and EDX investigations.

Literature

1. El-Hossary F.M., Negm N.Z. et. al // Thin Solid Films. – 2006. – V.497. – P.196.
2. Li H., Costil S. et. al // Surf. and Coat. Technol. – 2006. – V.201. – P.1383.
3. Shulov V.A. et al. // Fizika i Khimia Obrabotki Materialov. – 2001. – V.4. – P.40.
4. Surzhilov A.P et al. // Perspektivnye Materialy. – 2006. – V.4. – P.58.
5. Zhecheva A. et al. // Surf. and Coat. Technol. – 2005. – V.200. – P.2192.
6. Cherenda N.N., Uglov V.V. et al. // Vacuum. – 2007. – V. 81. – P. 1337.
7. Astashynski V.M., Ananin S.I. et. al. // High temperature Material Processes. – 2007. – V.11. – P.537.
8. Konarski P, Mierzejewska A. // Appl. Surf. Sci. – 2003. – V.203-204. – P.354.
9. Uglov V.V., Anishchik V.M. et al. // High Technol. Plasma Proc. – 2004. - V.8. - P.605.
10. Boli B., Wainer J. Theory of thermal elastic stresses. – M. 1964. – 460 c.
11. Budovskih E.A., Sarychev V.D. et al. // Fizika i Khimia Obrabotki Materialov. – 1993. – V.1. – P.59.
12. Astapchik S.A., Bereza N.A. // Fizika metallov i Metallovedenie. – 2007. – V.103. – P.3.

PROBLEMS OF SATURATION OF THE EXCITATION AND CREATION OF IRREVERSIBLE CHANGES IN SOLID AFTER LASER IRRADIATION

P.P.Trokhimchuk^{1,2)}, L.A.Sakhnyuk¹⁾

¹⁾ Department of the Theoretical and Mathematical Physics, Lesya Ukrayinka's Volyn State University, Voly av., 13, Lutsk, Ukraine, 43 021.

Department of the Electronic Apparatus, Lutsk Biotechnical Institute of International Scientific Technical University, Sagaydachnogo str., 6, Lutsk, Ukraine, 43 025

Phone: 8-033-2249261, e-mail: trope@univer.lutsk.ua; trope53@yahoo.com; trope@yandex.ru

The problem of modeling of processes of the irreversible interaction light and solid is discussed. This problem is connected with the processes of the saturation the excitation of respective scattering centers. The possible cascades of these processes are analyzed. The correlation between nonequilibrium and irreversible phenomena are analyzed. Two-dimensional sphalerite lattice of *InSb* was used for the kinetic modeling of the hierarchic processes of saturation of the excitation respective chemical bonds. The cascade characteristics of these processes were estimated for the cylindrical form of "zone of energy scattering" of photon.

The comparative analyses these results with results, which were received with the help straight method and method the spherical form of "zone of energy scattering" of photon, is represented too. The good concordance of experimental and theoretical data was received.

Key words: Relaxed Optics, phase transitions, indium antimonite, Ruby laser, laser annealing, nanostructures, phase transformations, zone of photon influence.

Introduction

The irreversible interaction light and matter is researched in Relaxed Optics [1].

The correlation between irreversible and nonequilibrium, irradiated and nonirradiated phenomena is one of central problem of Relaxed Optics. The effect of the creation irreversible changes in solid after optical irradiation is very soft effect for radiation physics of solid [2] and very difficult problem for quantum electronics [3]. Therefore the physical-chemical methods of the resolution of this problem must be used [4]. The basic physical objects in this approximation are dangling bonds [5]. The interaction light with solid may be represented as creation and evolution of dangling bonds [4].

The experimental data of interaction nanosecond Ruby laser irradiation with indium antimonite were analyzed.

For the resolutions of these problems next method were represented: theory of cascade functions for light scattering on chemical bonds in cylindrical representation for two-dimensional sphalerite lattice of *InSb*. The selection of cylindrical form as zone of photon scattering is expansion of the application this method from nuclear physics [6] in relaxed optics. The results of its modeling have good agreement with results of modeling these processes with the help of straight physical and chemical methods of determination saturated energy characteristics and method the spherical form of "zone of energy scattering" of photon.

It is shown that represented models are allowed to model the basic phenomena of Relaxed Optics in other solid.

Experimental and modeling data and discussion

Relaxed optics is the chapter of modern physics of irreversible interactions light and matter. The problem of phase transformations and transitions in Relaxed Optics (RO) isn't resolved in general case.

One of the interesting effects of RO is the effect of laser implantation of semiconductors: creation unstable and stable donor centers in irradiated layers [1,2]. The initiation of donor centers is the result of the creation dangling bonds in irradiated materials [3]. These dangling bonds are conditioned the initiation of displaced atoms. But these displaced atoms have various lifetimes. The dependence of stability of states with displaced atoms (damages of crystal lattice) from intensity of irradiation in *InSb* after impulse Ruby laser irradiation (duration of impulse $\tau = 2 \cdot 10^{-8}$ s, photon energy $h\nu = 1,78$ eV) is represented in Fig.1. These results were receiving with help Rutherford backscattering method of protons with energy 500 keV [1].

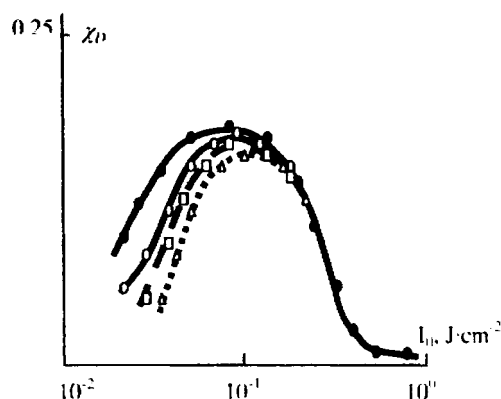


Fig 1. Dynamics of the behaviour the damages in *InSb* after ruby laser irradiation: • - 2-4 hours after irradiation; ◻ - 48 hours after irradiation; ◻ - one week after irradiation; △ - two weeks after irradiation.

Time and energy characteristics of processes on Fig.1 may be estimated with the help of next way. In further we'll use two-dimensional representation of crystal lattice *InSb* (Fig.2). Method of the estimation of level of saturated excitation of proper chemical

bonds may be used for the selection of optimal regime for optical pumping of semiconductor laser [3] and for creation stable $n-p$ -junctions on semiconductors [1,4] and for the creation layers with new phases, including nanostructures [1].

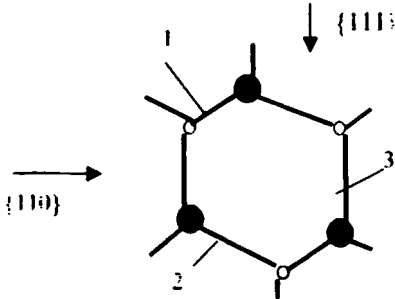


Fig.2. Two-dimensional picture the crystal lattice A_3B_5 (including $InSb$ and $InAs$) the cubic symmetry. Bond 1 is pure covalent.

Energetic characteristics of the interaction may be estimated for the help of next correlation. Effective length of photon energy loss is equaled

$$L = -\frac{2}{\sigma_0 N_0} \ln \frac{h\nu}{E_a} \quad (1)$$

Where σ_0 – cross-section of light scattering on covalent bond 1, N_0 – density of absorption centers, E_a – energy of the activation (ionization) of respective bond.

Full number of dangling bonds on the length of loss of photon energy L is equaled

$$n_s = n_l L = 2 \ln \frac{h\nu}{E} \quad (2)$$

The track of loss of photon scattering energy may be represented as cylinder, which is constructed on the basis two-dimensional representation of sphalerite lattice of $InSb$ (Fig.2). Parameters of this cylinder were determined in next way: direction $\{111\}$ is the parallel to axis of cylinder, direction $\{110\}$ is the parallel to the basis of cylinder. Angle between bond 1 and direction $\{110\}$ is equaled $37,5^\circ$. Lattice constant of $InSb$ is equaled $0,65$ nm and correspond the bond 3 on Fig.2.

According to these data parameters of our cylinder are next: diameter of basis D is equaled $0,8$ nm and height $H = 0,82$ nm.

Volume of action one photon of Ruby laser may be determined as product of cylinder volume on number of dangling bonds (see (2))

$$V_{ph} = \pi R^2 \cdot H \cdot n_s = 1,7715 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \quad (3)$$

Photon volume density of saturation of bond 1 on Fig.2 is determined as

$$n = \frac{v_{ph}}{V_{ph}}; n = \frac{1 \text{ cm}^3}{1,77 \cdot 10^{-17}} = 5,6 \cdot 10^{16} \quad (4)$$

where $V_{ph} = 1 \text{ cm}^3$.

Respective volume density of energy is determined as equaled

$$I_s = 2h\nu \frac{1}{\pi R^2 H} \quad (5)$$

and equaled

$$I_s = 2n \cdot h\nu; I_s = 316 \text{ J/cm}^2$$

A multiplier 2 in (5) takes into account the value of reflectance of Ruby laser irradiation from $InSb$.

Respective surface density of irradiation, which is necessary for the saturation of excitation bond 1, is equaled

$$I_s = \frac{I_s}{\alpha}; I_s = \frac{158}{2 \cdot 10} = 7,9 \cdot 10^3 \text{ J/cm}^2$$

where α – absorptance (for $InSb$ it equal $2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$).

The estimation of saturation the excitation bond 2 in Fig.2 may be realized analogously to bond 1. Energy of ionization of this bond is equaled $1,95$ eV. The respective characteristics for this case are next

$$I_{s1} = 4,1 \cdot 10^3 \text{ J/cm}^2$$

$$n = 0,24 \cdot 10^{16} \text{ photons/cm}^2$$

$$I_s = 5,84 \cdot 10^3 \text{ J/cm}^2$$

$$I = 0,0684 \text{ J/cm}^2$$

where I_s – surface density. In this case the absorptance α is equaled $2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

For further increasing of intensity of irradiation abrupt of bond 3 is realized too. Roughly speaking characteristics of saturation of this phenomenon are analogous to respective characteristics for bond 2:

$$I_{s1} = 6,84 \cdot 10^3 \text{ J/cm}^2$$

$$I = 0,0684 \text{ J/cm}^2$$

Summary integral value of surface density of the irradiation for the abrupt respective number of bonds is equaled $E_{s1} = E_{s2} = 0,0032 \text{ J/cm}^2$, for bond 1;

$$E_{s1,2} = 0,0716 \text{ J/cm}^2, \text{ for bonds 1 and 2 and}$$

$$E_{s1,2,3} \approx 0,14 \text{ J/cm}^2 \text{ for all three bonds.}$$

This approximation gives best explanation of experimental data as approximation of spherical zone of photon scattering [4] but worse as straight method.

The chain of respective relaxation times was determined in [4]. These values are corresponded of experimental data of Fig.1.

After further increasing of intensity of the irradiation to $0,22 - 0,26 \text{ J/cm}^2$, we have creation of five

phases with trigonal, tetragonal, hexagonal, polycrystalline and amorphous symmetries [1,4]. Visual destruction of irradiated materials is realized for the intensity of irradiation $0,3 \text{ J/cm}^2$ [1]. For the explanation these results we can use the theory of phase transitions and methods of irreversible kinetics.

Results of its modeling allow uniting in one system basic effects of interaction laser irradiation with crystals.

The saturation of excitation bond one is the optical pumping semiconductor laser [3]. For $InSb$ wavelength of this laser irradiation is equaled the value its band gap or energy of bond 1 (this crystal has straight band gap [1,2]).

The saturation of the excitation of bond 2 (Fig.1) is caused of the creation long-lived state (dangling bonds) and cancellation of laser irradiation. Thus for the creation damages in the regime of the saturation only two bonds with three must be cut. This result is corresponded maximal value of curves on Fig.2. It may be represented as addition to the famous Lindeman and Zeitz criteria [1,2] of creation defects in solid.

The saturation of the excitation all three bonds is caused regime of free collective motion of solid, including melting. In this case the redistribution of indium and antimony atoms in *InSb* must be realized. These atoms have various self-diffusion coefficients.

In this case curves on Fig.2 go to minimum. But the restoration of initial electrophysical properties of materials hasn't place. The restoration dangling bonds may be caused the generation of optical irradiation with various wavelengths. This effect is famous as "eximer" laser effect. It are caused the creation old and new phases of irradiated materials. An appearance of new phases may be modeled with help catastrophe theory [1].

All these effects are caused of straight ionization of respective chemical bonds. Therefore it must be take into account for the laser annealing of ion-implanted semiconductors. The nature of light scattering (stable or unstable centers) must be include in the explanation of receiving negative results of Ruby and Neodymium laser annealing ion-implanted layers indium antimonite, cadmium mercury telluride and lead tin telluride [1]. For the effective laser annealing of semiconductors we must select laser irradiation with maximal absorption in impurity (ion-implanted defect structure) spectral region of absorption. For this case thermal effects are second order range effects of relaxation of irradiated materials. Therefore we must estimate all possible mechanisms of relaxation: kinetic and dynamical; and possible mechanisms of excitation: hierarchical photo ionization. In this case we must include respective chain of relaxation times. It is necessity for the more full representation and modeling real and possible physical processes for the respective regimes of interaction.

Thus this representation of the modeling dangling bonds, which are created with help laser irradiation, is very effective method. It allows including in consideration effects of equilibrium, nonequilibrium and irreversible relaxations.

Conclusions

1. Some experimental data of irreversible interaction nanosecond impulse Ruby laser irradiation with crystal *InSb* are represented.
2. For the explanation of these results the method of saturation the excitation of proper chemical bonds in cascade representation for the cylinder zone of loss photon energy was developed and used.
3. This theory allow to explain and to estimate proper experimental data for *InSb*.
4. Model of stepwise saturation proper chemical bonds for the two-dimensional representation of crystal lattice (sphalerite) is represented. This model allowed to explain basic experimental data of irreversible interaction Ruby laser radiation with *InSb*.
5. Criterion of receiving maximal defective layers after laser irradiation is formulated.
6. Shown that the ways of the selection the optimal regimes of optical pumping for short impulse semiconductor laser may be explained with help model of saturation the excitation minimal chemical bond (for *InSb* it is band gap).
7. For the creation effective laser annealing of ion-implanted layers we must select irradiation in the damage-impurity spectral absorptive range with more long time of irradiation.

References

1. Trokhimchuck P.P. Foundation of Relaxed Optics. – Lutsk: Vezha, 2006. – 294 p.
2. Rissel H., Ruge I. Ion implantation. – Moscow: Nauka, 1983. - 360 p. (In Russian)
3. Gribkovskiy V.P. Грибковский В.П. Semiconductor lasers. – Minsk: University Press, 1988. – 304 p. (In Russian)
4. Trokhimchuck P.P. // Laser and optical and electronic techniques: Collected articles. Vol. 11. – Minsk, 2008. – P.38. (In Russian)
5. Wautelet M., Faily-Lavato M., Laude L.D //Physics C: Solid State Physics. 1980. – 13. - P.5505.
6. Zel'dovich Ya.B. Higher mathematics for beginners and its applications to physics. – Moscow: Nauka, 1966. – 576 p. (In Russian)
7. Haken H. Laser light dynamics. – Moscow: Mir, 1988. – 350 p.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЖЕЛЕЗА С ГАЗАМИ ВОЗДУХА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИСКРОВЫХ РАЗРЯДОВ

- Д.С. Герцрикен¹⁾, В.Ф. Мазанко¹⁾, Чао Шенжу²⁾, Чжан Цзженю²⁾, Д.В. Миронов³⁾, Т.В. Миронова³⁾
¹⁾ Институт металлофизики им.Г.В.Курдюмова НАН Украины, (01680, Киев, бул. Вернадского, №36, (044)4240531, Украина, dina_izotop@mail.ru);
²⁾ Северо-западный политехнический университет, Сиань, провинция Шанкси, 710072, Китай;
³⁾ Самарская государственная сельскохозяйственная академия
 (446442, п. Усть-Кинельский Самарской обл., ул. Учебная, №2, Россия, dvonorim@mail.ru)

С помощью ряда методов изучено проникновение в железо атомов азота, углерода, кислорода, аргона, криптона и молекул воды (водяных паров) в процессе обработки искровыми разрядами на воздухе и в соответствующих средах. Определены особенности локализации атомов и фазовый состав приповерхностных слоев железа.

Введение

Известно, что в отличие от облучения металла высокоэнергетическими ионными пучками, при действии на металлы плазмы электрических разрядов (тлеющий, дуговой, искровой разряды) в различных газовых средах, происходит не только имплантация ионов среды в приповерхностный слой на глубину проективного пробега, но и их дальнейшая миграция в глубь металла [1]. Этот эффект приводит к изменению фазового состава на поверхности материала и на больших глубинах, структуры и свойств металлических изделий [2]. Однако до сих пор изучению последствий попадания вещества атмосферы в металл не уделялось достаточного внимания. Поэтому представлялось целесообразным изучение взаимодействия металла с атомами и молекулами воздушной или нейтральных сред при электроискровой обработке, так как при введении легирующих примесей в металлы искровыми разрядами процесс обработки проводится на воздухе или в нейтральной среде.

Основная часть

Электроискровая обработка железа осуществлялась в различных средах во влажном воздухе; в воздухе, содержащем небольшие добавки углекислого газа, меченого по углероду ^{14}C ; водяных паров, содержащих тритий ^3H , или радиоактивного изотопа криптона ^{85}Kr ; в среде углекислого газа CO_2 и $^{14}\text{CO}_2$, очищенного азота, аргона и аргона с добавками радиоактивного изотопа криптона ^{85}Kr . При работе с радиоактивными изотопами, содержащимися в атмосфере, эксперименты проводились в закрытых камерах. Аноды для электроискрового легирования изготавливались из металлов той же чистоты и пиролитического графита. Для некоторых исследований аноды содержали радиоактивные и стабильные изотопы ^{57}Fe , ^{55}Fe . С. Для нанесения на железный анод, состоящий из атомов ^{56}Fe , гальванического железного покрытия: радиоактивного (^{55}Fe) или стабильного изотопа (^{57}Fe) - использовали электролит такого состава: 500 мг/мл $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 250 мг/мл NaCl , 3 мг/мл HCl , 2 – 3 капли насыщенного раствора FeCl_3 , меченого соответствующим изотопом (^{55}Fe или ^{57}Fe). Радиоактивность электролита с атомами ^{55}Fe не превышала 10 мКи. Для введения в железный анод радиоактивного углерода ^{14}C применялась цементация в твердом (порошкооб-

разном) карбюризаторе $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ при 1273 К в течение 1 часа. Радиоактивность на поверхности науглероженного железного анода составляла свыше 1 мКи. Приповерхностный слой насыщенного углеродом железа толщиной ~ 10 мкм состоял из твердого раствора углерода в α -железе и карбида железа Fe_3C примерно в равных количествах. В тех же условиях (температура отжига - 1273 К, длительность отжига - 1 час, карбюризатор BaCO_3 , но без меченых атомов углерода) проводили насыщение железа стабильным углеродом. Радиоактивный изотоп азота ^{13}N получали непосредственно в образце по ядерной реакции $^{14}\text{N} + ^0_1\text{n} \rightarrow ^{13}\text{N} + ^1_0\text{n}$. Активация осуществлялась путем облучения нейтронами атомов стабильного азота ^{14}N , находящихся в образце после их введения в образец искровыми разрядами в среде азота. Аналогичным образом проводилась активация атомов аргона, введенных в образец искровыми разрядами в среде стабильного аргона ^{40}Ar . Реакция получения меченых атомов аргона ^{41}Ar из стабильного аргона была следующей: $^{40}\text{Ar} + ^0_1\text{n} = ^{41}\text{Ar} + \gamma$. В каждом эксперименте применяли только один вид изотопа.

Из рассмотрения микроавтордиограммы, представленной на рис. 1 а, видно, что попадание атомов водорода (трития) из водяных паров в железо приводит к образованию на его поверхности скопления фазы, локализованной преимущественно вблизи границ зерен. Причем автордиографическая картина поверхности, то есть распределение атомов меченого водорода практически одинаково при контактном и бесконтактном способах обработки. Можно было предположить, что в данных условиях обработки возникает гидрид железа. Однако согласно данным мессбауэровской спектроскопии, этой фазой является гидроксид трехвалентного железа, который образуется при контактном и бесконтактном способах обработки.

Как показывают мессбауэровские спектры (рис. 1 б), фазовый состав поверхности и глубины проникновения газов атмосферы зависят от величины МЭП. При значении $l_{\text{мэп}} = 0,5$ мм на поверхности железа возникают дисперсные фазы оксида двухвалентного железа FeO , твердого раствора углерода в железе с ГЦК-решеткой γ -Fe (из-за сверхвысокой скорости охлаждения – до 10^6 град/с не успевает пройти превращение из высокотемпературной γ -модификации в низко-

температурную α -модификацию), двух модификаций гидроксида трехвалентного железа FeOOH . Отметим, что содержание γ -фазы является достаточным для его выявления рентгеноструктурным методом. В то же время при $l_{\text{зон}} = 2$ мм γ -фаза отсутствует, что, по-видимому, связано с меньшей глубиной и, соответственно, меньшей концентрацией проникшего вещества. Так, глубины проникновения атомов ^{14}C из $^{14}\text{CO}_2$ в первом случае составляют $X \sim 7 - 7,5$ мкм, а во втором - не больше 2 мкм.

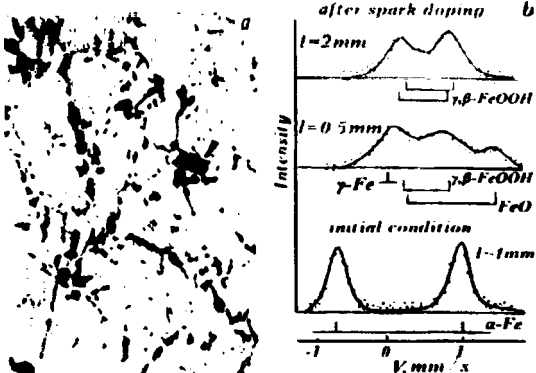


Рис. 1. Распределение атомов ^{14}N в железе после контактной обработки с энергией $W = 4,5$ Дж. (а) микроавторадиограмма, $\times 500$) и фазовый состав железа после бесконтактной обработки искровыми разрядами ($W = 4,5$ Дж) и в исходном состоянии (б - мессбауэровские спектры образцов ^{57}Fe).

Согласно данным Оже-спектроскопии, атомы N, O, C проникая в глубь железа (рис. 2), образуют различные концентрационные профили. При величине $l_{\text{зон}} = 0,5$ мм на поверхности железа и в тонком слое вблизи поверхности находится настолько значительное количество атомов углерода и кислорода в аустените, окислах и гидрооксидах, а также азота (например, в слое ~ 20 нм содержание легких элементов доходит до 90 %), что происходит вытеснение атомов железа, ранее находившихся на поверхности, в глубь металла на расстояние порядка 60 нм. Интересно, что концентрация азота в железе вблизи поверхности почти на порядок ниже, чем кислорода и углерода. Можно предположить, что это связано с его гораздо более слабым взаимодействием с железом, подобно тому, что наблюдается в равновесных условиях.

Для изучения проникновения в железо при искровом легировании азота (без примесей), эксперименты проводили в среде очищенного азота и использовали анод из железа, содержащего радиоактивный изотоп ^{55}Fe . Атомы азота, образующие в процессе ЭИЛ $^{55}\text{Fe}_3\text{N}$, располагаются преимущественно вдоль границ зерен (рис. 3), а твердый раствор азота в железе и собственные меченые атомы железа находятся внутри зерен. Нитрид железа и твердый раствор азота в железе сохраняют свойственную образованию в равновесных условиях симметрию - ГЦК и ОЦК, соответственно. Однако соотношение компонентов в нитриде несколько отличается от стехиометрического - вместо 1:4 наблюдается 1:3,8. Следовательно, формирование нитрида происходит с небольшим недостатком N.

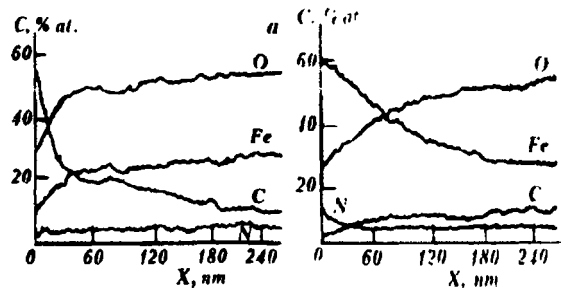


Рис. 2. Распределение различных элементов в железе. $W = 4,5$ Дж, железный анод, $l_{\text{зон}} = 0,5$ (а), 2 мм (б). Оже-спектроскопия.

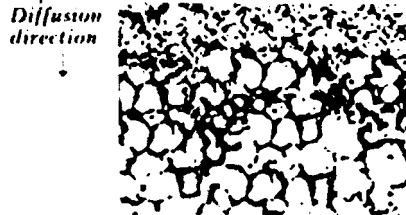


Рис. 3. Микроавторадиограмма железа, $\times 500$, насыщенного стабильным азотом и изотопом ^{55}Fe в процессе легирования. $W = 3,6$ Дж, $\tau_i = 200$ мс, $t = 30$ с, $l_{\text{зон}} = 0,5$ мм.

Аналогичное распределение по границам зерен нитридных фаз Fe_3N с мечеными атомами азота показал активационный анализ (^{12}N) (рис. 4). Однако в объеме зерен также присутствует значительное количество равномерно распределенных атомов азота. Следовательно, внутри зерна располагается твердый раствор азот в железе, а нитриды железа находятся в металле вдоль границ зерен.

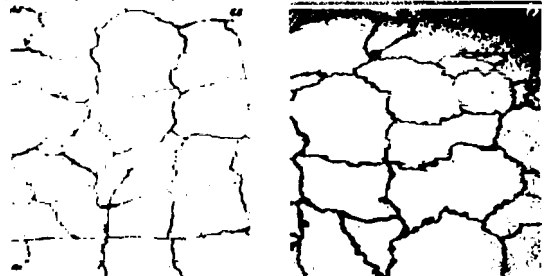


Рис. 4. Микроструктура (а) и микроавторадиограмма в излучении активированного азота ^{12}N (б) железа, насыщенного азотом по режиму $W = 2,4$ Дж, $\tau_i = 200$ мс, $t = 30$ с, $l_{\text{зон}} = 2$ мм, $\times 2000$.

Обработка железа искровыми разрядами анодом из стабильного железа в среде меченого по углероду CO_2 и в среде стабильного углекислого газа с железным анодом, содержащим ^{14}C , привела к одинаковым результатам. Авторадиограммы имели сходный характер (рис. 5). В обоих случаях имело место равномерное распределение меченых атомов внутри зерен и выделение фаз внедрения по границам зерен. Рентгеноструктурный анализ легированного углеродом железа, полученного при использовании стабильных железа и углерода, показал, что на поверхности и в диффузионной зоне присутствуют дисперсное ГЦК-железо, цементит Fe_3C с недостатком углерода и пересыщенный твердый раствор углерода в ОЦК-железе (тетрагональный мартенсит). Отметим, что с увеличением энергии искрового разряда от 0,3 до 6,4 Дж выявляемые авторадиографически содержание аустенитной γ -фазы

^{14}C), карбидов Fe_3C (^{14}C) и глубина проникновения ^{14}C увеличивается в 2 и 5 раз.

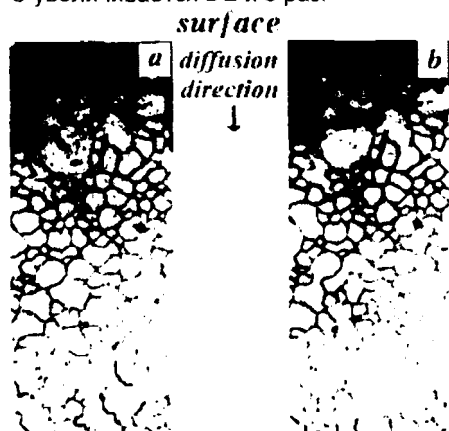


Рис 5. Проникновение атомов углерода ^{14}C в железо из атмосферы (а) и из анода (б), $\times 500$. $W = 6,4$ Дж, $t_s = 200$ мс, $t = 2$ мин., $l = 0,5$ мм.

При введении в железо инертных газов (аргон и криптон) эксперименты проводили в среде аргона или аргона с добавками радиоактивного изотопа криптона ^{85}Kr . В первом случае использовалось стабильное железо и изотоп криптона ^{85}Kr , во втором – железный анод содержал небольшое количество радиоактивного изотопа железа ^{55}Fe , а в атмосфере был только стабильный аргон. Авторадиографический и послыйный радиометрический анализ показали, что как собственные атомы, так и атомы инертных газов проникают в глубь железа на макроскопические глубины. Отметим, что вблизи поверхности атомы криптоны присутствуют в небольшом количестве, поскольку из-за повышения температуры при действии искровых разрядов происходит частичная термодесорбция.

Авторадиограммы, полученные с помощью ^{85}Kr и ^{55}Fe становятся практически одинаковыми, начиная с глубины ~ 10 мкм, поскольку атомы и криптона, и железа располагаются равномерно в плоскостях, параллельных поверхности. То есть

миграция обоих элементов происходит по объемному механизму, при этом возникает твердый раствор Kr в железе, распределенный преимущественно по объему зерен. На меньшем удалении от поверхности вглубь железа и на самой поверхности распределение атомов инертного газа коренным образом отличается от распределения собственных атомов (рис. 6). Так, атомы криптона скапливаются в образующихся в процессе обработки газонаполненных порах диаметром до 2 - 3 мкм, а атомы Fe локализуются на стенках пор, на границах и в объеме зерен. Внутри зерен атомы Kr не обнаруживаются.

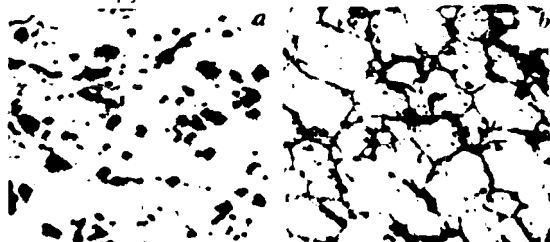


Рис 6. Распределение в железе атомов криптона ^{85}Kr (а) и ^{55}Fe (б), $W = 0,9$ Дж, $t_s = 200$ мс, $t = 1$ мин., $h_{\text{анод}} = 0,5$ мм, микроавторадиограммы сняты с плоскости, параллельной поверхности, на глубине 3 мкм, $\times 700$.

Заключение

Таким образом, показано, что на процесс введения примесей в искровом разряде накладывается проникновение газов среды. Это необходимо учитывать, поскольку состав будет отличаться от требуемого.

Список литературы

1. 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.
2. Герцирик Д.С., Тышкевич В.М. Тлеющий разряд и инертные газы в металлах. Киев: Академпедриодика, 2007. 272 с.

INTERACTION OF IRON WITH AIR GASES UNDER THE SPARK DISCHARGES

D.S. Gertsriken¹⁾, V.F. Mazanko¹⁾, D.V. Mironov³⁾, Sheng-Ru Qiao²⁾, Zhang Chengyu²⁾, T.V. Mironova³⁾

¹⁾ The Physics of Metal Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, 01680, Kiev-142, Vernadsky avenue, 36, tel. 4240531, Ukraine.

²⁾ National Key Laboratory of Thermostructure Composite Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, Shaanxi Province, 710072, China

³⁾ Samarsky State Agricultural Academy, 446409, Ust – Kinsky village by the Samara province, Russia.

Nitrogen, hydrogen, oxygen, carbon, argon and krypton penetration into copper was studied during sparkling discharges in various media, based on radioactive indicators using: step-by-step radiometric analysis, macro-, micro-, electron-microscopical and activation autoradiography, Mossbauer and Auger spectroscopy, secondary ion-ionic emission, X-ray structure and X-ray microanalysis. Distribution peculiarities of penetrant atoms and the concentration profile shape were found. Phase composition of near-surface layers was defined. Iron dioxide FeO , carbon solid solution in iron with f.c.c.-lattice — γ - Fe , tetragonal martensite and cementite, two iron (III) hydroxide FeOOH modifications, nitrogen supersaturated solid solution and its nitride Fe_3N , solid solutions of inert gases in iron generate in diffusion zone.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕДИ С ГАЗАМИ ВОЗДУХА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИСКРОВЫХ РАЗРЯДОВ

Д.С. Герцрикен¹⁾, В.Ф. Мазанко¹⁾, Чао Шенжу²⁾, Чжан Цженю²⁾, Д.В. Миронов³⁾, Т.В. Миронова³⁾

¹⁾ Институт металлофизики им.Г.В.Курдюмова НАН Украины,

(01680, Киев, бул. Вернадского, №36, (044)4240531, Украина, dina_izotop@mail.ru);

²⁾ Северо-западный политехнический университет, Сиань, провинция Шанкси, 710072, Китай;

³⁾ Самарская государственная сельскохозяйственная академия

(446442, п. Усть-Кинельский Самарской обл., ул. Учебная, №2, Россия, dvonorim@mail.ru)

Изучено проникновение азота, кислорода, углерода, аргона и криптона в медь при обработке искровыми разрядами на воздухе и в различных средах. Определены особенности распределения исследуемых атомов в меди и фазовый состав приповерхностных слоев.

Введение

Известно, что для меди характерно крайне слабое взаимодействие с легкими элементами в равновесных условиях [1]. Однако обработка в газовых разрядах способствует появлению растворимости в системах, где она отсутствовала при изотермических отжигах [2]. В этой связи представляет интерес изучение диффузии и фазообразования при обработке в искровых разрядах в различных газовых средах.

Основная часть

Для обработки образцов искровыми разрядами и нанесения покрытий использовали установку [3], состоящую из генератора импульсных токов и блока нагрузок (рис. 1). Энергия искрового разряда изменялась в интервале $W \sim 0,9-6,4$ Дж. Частота следования разрядных импульсов $\nu > 60$ Гц. Длительность импульса τ , составляла 200 мкс. В экспериментах применяли как традиционный (контактный) метод, так и бесконтактный метод легирования, величина межэлектродного промежутка МЭП изменялась от 0,5 до 2 мм.

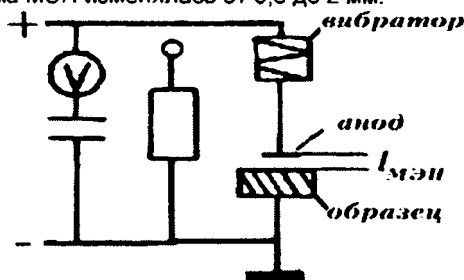


Рис. 1. Схема установки для обработки искровыми разрядами

Исследования диффузии, особенностей локализации проникающих атомов и изменения фазового состава на поверхности обработанных металлов и в переходной зоне между покрытием и матрицей изучали с помощью комплекса стандартных методов, базирующихся на различных принципах (см. далее в тексте). Это позволило не только обеспечить достоверность полученных результатов, но и выявить разнообразную информацию о процессах фазообразования, которую невозможно получить путем применения какого-либо одного метода.

Проведенные эксперименты показали, что, как и при обработке в условиях тлеющего разряда, горящего в среде метана [4], электроискровое

легирование без нагрева в этой среде также способствует проникновению атомов углерода в медь (рис. 2). Причем наличие двух источников ионизированного углерода: из среды и из распыляемого электрода, приводит к большей концентрации проникающих атомов, чем при внедрении только из среды. Отметим, однако, что диффузия атомов металла (^{55}Fe из железного электрода) в данных условиях нагружения, но в среде без меченых атомов углерода, происходит на гораздо большую глубину – до 30 мкм

Исследование фазового состава диффузионной зоны показало, что при обеих схемах введения углерода в медь образуется не механическая смесь С и Cu, а твердый раствор, причем параметр решетки меди заметно уменьшается (с 0,3615 до 0,3609 нм). Следовательно можно

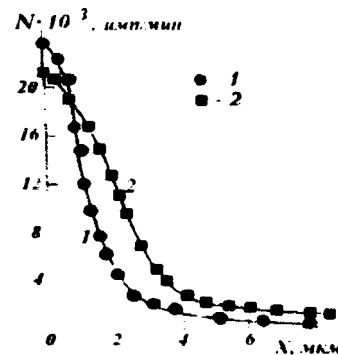


Рис. 2. Распределение ^{14}C в меди при ЭИЛ в среде метана $^{14}\text{CH}_4$, медным (1) и содержащим ^{14}C угольным электродом (2). $W = 3,4$ Дж.

предположить, что часть атомов углерода замещает атомы меди в узлах решетки, хотя различия в атомных радиусах меди и углерода превышает 15%. Отжиг при 973 К за 1 ч приводит к распаду метастабильного раствора, выходу атомов углерода из объема к поверхности и образованию на поверхности тонкого ($\sim 0,1$ мкм) слоя графита с гексагональной симметрией, причем параметры решетки a и c совпадают с данными [5]. Параметр решетки Cu возвращается к исходному значению, а на автордиограммах-репликах (после снятия слоя графита) даже при длительных экспозициях отсутствуют восстановленные кристаллы AgVg.

При одновременном проникновении в медь С из среды (CO_2) и Fe из электрода также образуется метастабильный раствор, который при нагреве распадается с выходом углерода и образованием дисперсных скоплений Fe в диффузионной зоне.

На рентгенограммах насыщенных железом и углеродом медных образцов, снятых в хромовом

K_{α} излучении, присутствуют линии твердого раствора углерода и железа в меди (к-Cu), уширенные линии твердого раствора меди и углерода в железе (α -Fe) с интенсивностью в 3 - 4 раз меньшей, чем у отражений от плоскостей меди, слабо отличающиеся от фона 2 линии гексагонального графита (H9 [5]) и несколько линий орторомбического цементита Fe_3C , причем преимущественно на малых углах, где фон минимален (таблица). Отметим, что тетрагональность мартенсита, образующегося в железе при растворении углерода, настолько мала, что дублиеты рентгеновских отражений не расщепляются, а образуют размытые линии. Расчет содержания углерода в растворе по ширине линии α -железа (110) - (011) дает значение $\sim 0,5\%$.

Таблица. Фазовый состав покрытия, переходной зоны и матрицы, $\lambda_{Cu} = 0,22909$ нм, $\lambda_{Fe} = 0,20848$ нм.

2θ	d , нм	λ	hkl	I , %	Фаза
39.6	0.3380	α	012	5	C (графит)
57.5	0.2380	α	021	8	Fe_3C
60.8	0.2261	α	200	5	Fe_3C
62.3	0.2213	α	120	5	Fe_3C
64.617	0.19502	β	111	9	к-Cu
65.0	0.2132	α	110	12	α -Fe
66.0	0.2104	α	121	6	Fe_3C
67.4	0.2065	α	013	5	Fe_3C
69.8	0.2001	α	103	10	Fe_3C
71.931	0.19503	α	111	100	к-Cu
76.321	0.16871	β	200	4	к-Cu
85.522	0.16871	α	200	50	к-Cu
93.3	0.1575	α	200	8	α -Fe
121.81	0.11930	β	220	6	к-Cu
137.0	0.1231	α	211	9	α -Fe
138.0	0.1227	α	022	1	C
147.57	0.11929	α	220	70	к-Cu

Расчет параметров кристаллических решеток образовавшихся фаз a показал, что взаимное растворение способствует их значительному изменению. Так, в результате растворения C и Fe в Cu значение a_{Cu} уменьшилось на 0,0225 нм и составило 0,33741 нм. Отметим, что в стационарных условиях при комнатной температуре взаимная растворимость железа и меди чрезвычайно мала ($<10^{-6}\%$ ат.) [1]. В железе растворение углерода и меди привело к росту a_{Fe} , которое возросло на 0,0075 нм и составило 0,3015 нм. При этом в железе образовался сложный твердый раствор – атомы меди находятся в узлах решетки, замещая атомы железа, а атомы углерода находятся в тетраэдрических и октаэдрических порах, т.е. в междоузельных позициях. Микрорентгеноспектральный анализ показал, что в Cu растворилось до 30 % Fe, а в Fe – свыше 10 % Cu. То есть можно предположить, что в массивном металле растворение происходит более интенсивно, чем в формирующемся покрытии. Возможно, однако, что столь сильное различие в количестве растворенного вещества в Cu и Fe связано с влиянием C, точнее, с некоторым разрыхлением решетки меди при растворении в ней атомов углерода по типу замещения, в то время как в

железе углерод образует твердый раствор внедрения.

После отжига (973 К, 1 час) параметры решеток меди и железа возвращаются к исходным значениям, поскольку метастабильные растворы распадаются. Однако форма рефлексов является различной: наблюдаются тонкие линии меди и уширенные линии железа, что, по-видимому связано с высокой дисперсностью выделений железа. Значение полуширины β линии (111) меди не превышает $1,7 \cdot 10^{-3}$ рад, а величина β для отражения от плоскости (110) железа составляет $3,6 \cdot 10^{-3}$ рад. Перед отжигом, т.е. после действия искровых разрядов β_{Cu} составляло $1,9 \cdot 10^{-3}$ рад, β_{Fe} было равно $2,7 \cdot 10^{-3}$ рад. После отжига интенсивность линий железа возрастает в 2,5 раза, поскольку увеличивается его количество. Также увеличивается интенсивность (в 1,3–1,6 раз) отражений от цементита и графита, но значения межплоскостных расстояний d не изменяются. Следовательно, происходит только рост этих фаз без изменения их состава. Новые фазы в диффузионной зоне не появляются.

При электроискровом легировании меди железом на воздухе поверхностный слой образца (~ 40 мкм) представляет собой твердый раствор железо-медь, содержащий 57% ат. Fe и 32% ат. меди (рис. 3). Но главным является тот факт, что покрытие содержит до 11% ат. кислорода, который, не связан в окислы железа. Поскольку в решетке твердого раствора замещения железо-медь не может раствориться столь значительное количество кислорода, то, по-видимому, кислород играет основную роль в формировании аморфной фазы, так как на мессбауэровских спектрах ни оксиды, ни гидроксиды железа обнаружены не были. Однако более вероятным представляется одно-временное образование аморфизированных фаз и шпинелей $(Fe_xCu_3O_4)_n$. В стационарных условиях появления подобных фаз не наблюдается.

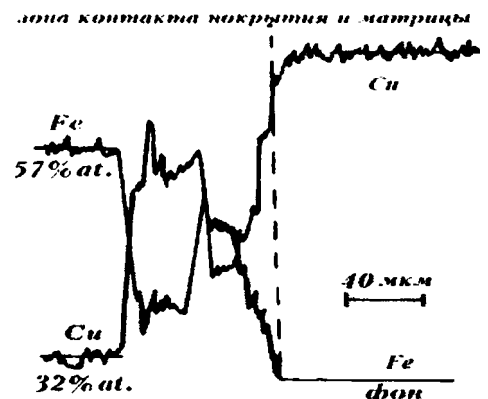


Рис. 3. Концентрационные кривые распределения Fe и Cu в покрытии при ЭИЛ меди железом, 3,4 Дж, 1 мин/см².

В отличие от растворения в меди углерода, при введении в медь атомов аргона (медный анод, среда – Ag или Ag с радиоактивным изотопом криптона ⁸⁵Kr) параметр решетки твердого раствора инертного газа в Cu увеличивается. При параметрах обработки: $W = 6,4$ Дж, $n_i = 5 \cdot 10^4$ значение a в приповерхностном слое до 15 мкм

(примерная область получения информации при использовании K_{α} - излучения Cr) достигает 0,3620 нм, глубина проникновения составляет 25 мкм. Однако на поверхности или, точнее, в слое ~ 2 мкм, согласно данным электронномикроскопической автордиографии, атомов криптона практически нет, что, по-видимому, связано с выходом газа из-за высокой температуры на поверхности. То есть при каждом разряде происходит внедрение атомов в медь, диффузия в глубь меди и небольшая термодесорбция с поверхности. Отметим, что при обработке в тлеющем разряде такие концентрации растворенных атомов и глубины проникновения достигаются при гораздо больших энергии бомбардирующих ионов и времени воздействия [4].

Непосредственное действие разрядов (без зазора между электродами) ($W = 3,4$ Дж, $I_{\text{мэлл}} = 0$, удельное время обработки $t = 1$ минута / см^2) на Cu образец (анод также из Cu) осуществляемое на воздухе, способствует увеличению параметра решетки меди на 0,00052 нм. Образуется сложный раствор внедрения, но симметрия меди не изменяется, и какие-либо фазы кроме твердого раствора отсутствуют. Учитывая различия, вносимые в процесс взаимодействия меди с легкими элементами растворением и диффузией никеля, а также наличие в воздухе помимо азота и кислорода, водяных паров, углекислого газа, аргона и др., видим, что полученные в настоящей работе результаты указывают на возможность введения в медь атомов практически любых неметаллов и в большом количестве.

Для того, чтобы рассмотреть взаимодействие меди непосредственно с азотом эксперименты проводили в среде очищенного азота с использованием медного анода. В этом случае параметр решетки меди также резко изменялся и возрастал от 0,00042 до 0,00056 нм при росте W от 0,9 до 6,4 Дж, $t = 1$ минута / см^2 . Отметим, что сравнение величины параметра решетки меди при обработке в среде азота и на воздухе, показывает, что проникновение атомов азота приводит к большему изменению значения Δa , чем остальных компонент воздуха.

Изучение формы концентрационного профиля распределения азота в меди в данных условиях

обработки методом ВИМС показало, что вблизи поверхности формирующегося покрытия возникает максимум концентрации азота, отстоящий от поверхности на ~ 250 – 300 нм (рис. 4).

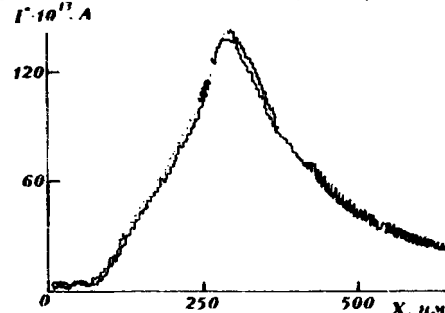


Рис. 4 Изменение концентрации N (тока вторичных ионов N) в Cu по глубине проникновения. 3,4 Дж. 1 мин/см².

Утжиг меди, насыщенной как азотом, так и компонентами атмосферы, при 973 К в течение 1 ч приводит к прежнему уровню значения a , равного 0,36143 нм. То есть можно предположить, что азот и кислород подобно углероду образуют твердый раствор, распадающийся при нагреве.

Заключение

Таким образом, возможно введение в медь нерастворимых в равновесных условиях веществ и создание их твердых растворов, но при нагреве обязательно происходит распад твердого раствора, образовавшегося при электроискровой обработке.

Список литературы

1. ASM Handbook Volume 3 Alloy phase diagrams ASM International 1992.
2. Герцикен 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.
3. Верховуров А.Д. Технология ЭИЛ металлических поверхностей. - Киев: Техника, 1982. — 181 с.
4. Герцикен Д.С., Тышкевич В.М. Тлеющий разряд и инертные газы в металлах. Киев: Академперіодика, 2007. 272 с.
5. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Изд. ф-м.л. 1964. 864 с

INTERACTION OF COPPER WITH AIR GASES UNDER THE SPARK DISCHARGES

D. S. Gertsriken¹⁾, V.F.Mazanko¹⁾, D.V.Mironov³⁾, Sheng-Ru Qiao²⁾, Zhang Chengyu²⁾, T.V.Mironova³⁾
The Physics of Metal Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine,
 01680, Kiev-142, Vernadsky avenue,36, tel. 4240531, Ukraine.

²⁾ National Key Laboratory of Thermostructure Composite Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, Shaanxi Province, 710072, China

³⁾ Samarsky State Agricultural Academy, 446409, Ust – Kinelsky village by the Samara province, Russia.

Nitrogen, oxygen, carbon, argon and krypton penetration into copper was studied during sparkling discharges in various media, based on radioactive indicators using: step-by-step radiometric analysis, macro-, micro-, electron-microscopical and activation autoradiography, Mossbauer and Auger spectroscopy, secondary ion-ionic emission, X-ray structure and X-ray microanalysis. Distribution peculiarities of penetrant atoms and the concentration profile shape were found. Phase composition of near-surface layers was defined. There were shown that supersaturated solid solutions iron in copper and copper in iron arise during simultaneous iron and oxygen penetration in copper, spinel ($\text{Fe}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$)_x. Iron and carbon diffusion leads to supersaturated solid solutions of iron and carbon in copper, copper and carbon in iron, graphite and cementite. Inert gases and nitrogen make solid solution with copper. Since, these phases do not exist in equilibrium conditions, the heating leads to dissolved substance outlet.

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ МОЩНОСТИ И ДЛИТЕЛЬНОСТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ЖИДКОКАПЕЛЬНОЙ ФАЗЫ В ЭРОЗИОННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ФАКЕЛАХ МЕТАЛЛОВ

В.К. Гончаров¹⁾, С.Ю. Гук²⁾, К.В. Козадаев¹⁾

¹⁾ НИУ. Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ, ул. Курчатова 7, Минск 220108, Беларусь; тел: +375-17-2125644 e-mail: kozadaeff@mail.ru,

²⁾ Факультет радиофизики и электроники БГУ, ул. Курчатова 5, Минск 220108, Беларусь

Рассмотрены основные закономерности формирования жидкокапельной фазы металлов при воздействии на поверхность металлических мишеней лазерных импульсов различной длительности и плотности мощности. Установлены особенности протекания процессов лазерной эрозии металлов при использовании субмикросекундных импульсов высокой плотности мощности; определен основной механизм формирования жидкокапельной фазы металлов при данных условиях воздействия.

Введение

Дальнейшее развитие лазерных технологий обработки металлов невозможно без детального понимания процессов, протекающих при взаимодействии мощного лазерного излучения с металлическими мишенями. Несмотря на свою полувековую историю физика лазеров до сих пор содержит немало «белых областей». Примером этого могут служить режимы обработки металлов субмикросекундными импульсами высокой ($>10^8$ Вт/см²) плотности мощности.

Обсуждение результатов

Известно, что при воздействии на поверхность металлов лазерного излучения низкой плотности мощности ($<10^9$ Вт/см²), как правило, наблюдается локальный разогрев поверхности мишени без сколько-нибудь развитой эрозии. При использовании достаточно длительных (>1 нс) импульсов может наблюдаться плавление металла [1,2].

Картина взаимодействия лазерных импульсов умеренной (10^6 - 10^8 Вт/см²) плотности мощности с металлами имеет гораздо более сложный характер. В течении короткого промежутка времени (соразмерного с крутизной фронта нарастания интенсивности импульса воздействующего излучения) поверхность металлической мишени в зоне воздействия нагревается до температур выше температуры кипения, что приводит к появлению газодинамических процессов, обусловленных активным испарением металла. Движущиеся навстречу лазерного излучения пары металла поглощают его энергию, разогреваются и в некоторой мере ионизируются, приводя к частичному экранированию зоны воздействия слоем низкотемпературной плазмы [1,2].

Наличие в зоне воздействия жидкой фазы (при обсуждаемых параметрах лазерного излучения фронт испарения движется медленнее фронта плавления), а также интенсивное движение паров материала мишени приводят к выбросу жидкокапельных частиц металла в приповерхностную область мишени. Жидкокапельная фаза металла, возникая на пути воздействующего лазерного излучения активно с ним взаимодействует, дробясь и доиспаряясь, что существенно изменяет характер протекания процессов тепло- и массообмена в области лазерного воздействия [3].

При этом образование частиц жидкокапельной фазы металлов идет, в основном, за счет двух механизмов: гидродинамического и объемного парообразования. Действие гидродинамического механизма обусловлено тем, что в момент спада интенсивности импульса жидкая фаза, содержащаяся на дне зоны воздействия, приводится в движение импульсом давления отдачи. Частицы вылетают из зоны расплава в виде конуса под углом к поверхности мишени [4]. Характерный размер частиц жидко-капельной фазы, образующихся за счет этого механизма составляет $10\div 100$ мкм, причем данные частицы составляют основную массу, выносимую при эрозии. Объемное парообразование может быть обусловлено рядом причин: пространственно-временная неоднородность лазерного излучения, растворенные в металле газы, различные примеси и структурные неоднородности. Частицы, сформированные за счет объемного парообразования, имеют характерные размеры 10 - 100 нм [3].

Использование для лазерной эрозии импульсов высокой плотности мощности при условии достаточно крутого переднего фронта (~ 100 нс) интенсивности импульса характеризуется выравниванием скорости фронтов плавления и испарения, что приводит к более интенсивному (по сравнению с импульсами умеренной плотности мощности) выбросу продуктов разрушения материала мишени навстречу воздействующему излучению. В дальнейшем характер взаимодействия практически полностью определяется воздействием лазерного излучения на продукты эрозии металла, которые в значительной мере экранируют поверхность мишени. Таким образом, применение для целей обработки металлов длительных (>1 мкс) импульсов излучения высокой плотности мощности обладает низкой эффективностью [1]. Однако, при использовании более коротких (~ 100 нс) импульсов излучения высокой плотности мощности наблюдается развитая эрозия металлических мишеней, сопровождающаяся формированием жидкокапельной фазы. При этом образование жидкокапельной фазы происходит с рядом особенностей [5]:

1. Частицы конденсированной фазы металлов присутствуют в приповерхностной зоне эрозионных лазерных факелов на протяжении достаточ-

но длительного времени (~100–300 мкс) после лазерного воздействия.

2. В зависимости от типа металла, эффективные размеры частиц жидкокапельной фазы эрозионного лазерного факела составляли 20÷150 нм. Чем выше температура плавления эрозируемого металла, тем меньшие средние размеры имели частицы конденсированной фазы.

3. На эффективность процесса образования жидкокапельной фазы металлов существенно влияла гладкость облучаемых поверхностей. Так, наибольшая концентрация частиц конденсированной фазы (при прочих равных условиях) была зафиксирована при средних размерах неровностей 50-100 мкм для всех типов металлов. При повторных воздействиях лазерных импульсов в одно и то же место эффективность образования жидкокапельной фазы снижается за счет эффекта выравнивания поверхности предыдущим импульсом.

4. Прозрачность эрозионного факела после спада интенсивности воздействующего импульса вначале несколько снижается, а в дальнейшем монотонно растет вплоть до нескольких сот микросекунд. Подобная динамика может быть объяснена только протеканием в зоне воздействия конденсационных процессов, при этом из продуктов эрозии металла формируются жидкокапельные частицы.

5. Исследование динамики размеров и концентраций частиц, формирующихся в лазерно-плазменных факелах при эрозии различных металлов показывает, что после воздействия размеры частиц металлов (в большинстве) случаев имеют тенденцию к росту, а концентрации – к снижению.

Совокупность приведенных экспериментальных фактов позволяет заключить, что основным механизмом формирования жидкокапельной фазы при воздействии на металлические мишени субмикросекундных лазерных импульсов высокой плотности мощности является конденсация из продуктов разрушения мишеней [5].

Заключение

В большинстве случаев для задач лазерной обработки металлов присутствие в эрозионных лазерных факелах жидкокапельной фазы отрицательно влияет на прецизионность обработки, и для минимизации ее влияния необходимо искать безкапельные режимы лазерной обработки. Однако, с другой стороны, наличие в эрозионных образованиях частиц мелкодисперсной (<100 нм) жидкокапельной фазы металлов позволяет разрабатывать эффективные технологии лазерного синтеза металлических наноразмерных объектов и структур.

Список литературы.

1. Анисимов С.И. Действие лазерного излучения большой мощности на металлы. – М.: Наука, 1970. – 272 с.
2. Рыкалин Н.Н., Углов А.А., Кокора А.Н. Лазерная обработка материалов. – М.: Машиностроение, 1975. – 296 с.
3. Гончаров В.К. // ИФЖ. – 1992. – 5. – С.665.
4. Гончаров В.К., Козадаев К.В., Пузырев М.В., Славашевич Д.Л. // ИФЖ – 2008. – 2. – С.211.
5. Козадаев К.В. Формирование наночастиц металлов методом лазерной эрозии и автоматизированная оценка их параметров : автореф. дис. канд. ф.-м. н.: 01.04.01; 01.04.08. – Минск: БГУ. – 2009. – 23 с.

THE INFLUENCE OF POWER DENSITY AND DURATION OF ACTION ON DROP-LIQUID PHASE FORMATION AT METAL EROSION LASER JETS

V.K. Goncharov¹⁾, S.U. Guk²⁾, K.V. Kozadayev¹⁾

¹⁾ A.N. Sevchenko Scientific-Research Institute of Applied Physics Problems, Kurchatov str. 7, Minsk, Belarus, 220108 tel: +375-17-2125644, e-mail: kozadaeff@mail.ru,

¹⁾ Faculty of radio physics and electronics of BSU, Kurchatov str. 5, Minsk, Belarus, 220108

The basic regularities of drop-liquid phase formation were discussed for the case of interaction of a metal target surface and laser pulses with different power density and duration. The peculiar properties of laser erosion processes were established for application of sub-microsecond pulses with high level of power density; the main mechanism of metal drop-liquid phase formation was defined for mentioned conditions of laser acting.

ФОКУСИРОВАНИЕ ИОННЫХ ПУЧКОВ КОНУСНЫМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМ КАПИЛЛЯРОМ

А.С. Камышан¹⁾, Ф.Ф. Комаров¹⁾, Я. Партыка²⁾

¹⁾ Научно-исследовательское учреждение "Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко" Белгосуниверситета, ул. Курчатова 7, 220064 Минск, Беларусь.

Тел/факс: +375 17 2774833; e-mail: KomarovF@bsu.by

²⁾ Люблинский технический университет, Люблин, (Польша)

Проведены исследования прохождения пучка протонов с энергией 200 кэВ через конусные боросиликатные капилляры с различным диаметром входного отверстия. Показано, что имеет место эффект фокусирования ионного пучка, позволяющий повысить плотность потока ионов на выходе из капилляра на несколько порядков, и обнаруженный нами ранее эффект преобразования непрерывного ионного пучка в пульсирующий при его прохождении через стеклянные капилляры [5] обусловлен поверхностным зарядом торца капилляра, который создает запирающий потенциал на его входе.

Введение

В области изучения воздействия пучков на материалы особое место занимают работы по взаимодействию заряженных частиц с диэлектриками [1]. Однако до настоящего времени поведение пучка частиц при взаимодействии с заряженной диэлектрической поверхностью не уделялось достаточного внимания. В работах по электронной и ионной оптике задача транспортировки пучка заряженных частиц через различные полости рассматривается только при исключении взаимодействия частиц со стенкой во избежание потерь тока [2]. Вместе с тем самостоятельный интерес представляет изучение влияния поверхностных зарядов на характер движения частиц пучка, создающего этот заряд на диэлектрике.

В работе [3] проведено численное моделирование скользящего взаимодействия ленточного пучка ускоренных заряженных частиц с поверхностью диэлектрической пластины. Отмечено, что система пучок – диэлектрическая поверхность является самоорганизующейся, при этом энергетический спектр скользящего пучка совпадает со спектром исходного пучка, что указывает на отсутствие ионизационных потерь энергии. В [4] приводятся результаты по изучению прохождения ионного пучка He^+ с энергией 2 МэВ через конический стеклянный капилляр с входным диаметром около 1 мм и выходным диаметром 1 мкм. Было продемонстрировано, что плотность ионов в пучке, прошедшем капилляр, оказалась существенно выше плотности ионов в первичном пучке $J_{\text{вых}}/J_{\text{вх}} \approx 10^4$ (фокусирующий эффект). Целью настоящей работы была проверка существования этого эффекта в области энергий ионов существенно меньших и представляющих значительный интерес с точки зрения практического применения (локальные имплантация, контроль элементного состава и т.д.).

Результаты и их обсуждение

Измерения проводились на установке для исследования прохождения ускоренных ионов через капилляры и капиллярные системы. Схема экспериментальной установки и ее описание приведены в [4]. Измерялись угловые распределения протонов с энергией 200 кэВ прошедших через стеклянный конический капилляр с входным и

выходным диаметрами 3,5 и 0,06 мм, соответственно, и длиной 150 мм. Юстировка экспериментальной установки проводилась по лазерному лучу. Измерения проводились в диапазоне токов протонного пучка регистрируемых коллиматором от 10^{-10} до $5 \cdot 10^{-10}$ А. На рисунке 1 приведено угловое распределение количества ионов атомарного водорода, прошедших через конический капилляр с диаметром входного отверстия больше диаметра ионного пучка и выходным диаметром 60 мкм.

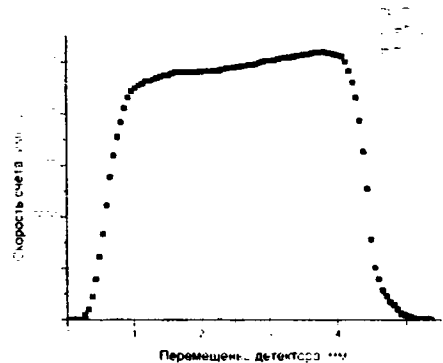


Рис. 1 Угловое распределение количества ионов атомарного водорода, прошедших через конический капилляр с диаметром входного отверстия больше диаметра ионного пучка.

Видно, что имеет место практически равномерное распределение плотности потока ионов с достаточно резкими краями. Размер пятна составляет 3,8 мм, что соответствует расходимости пучка за капилляром $\pm 0,13^\circ$, в то время как расходимость исходного пучка составляла $+ 0,015^\circ$. Интегрирование кривой на рисунке 1 показывает, что через капилляр проходит 80% исходного пучка, следовательно, учитывая то, что диаметр выходного отверстия капилляра 60 мкм и диаметр исходного пучка 500 мкм, можно утверждать, что при прохождении ионов через конусный капилляр имеет место фокусировка исходного пучка, приводящая к увеличению плотности потока ионов в 70 раз.

Измерить угловое распределение при больших токах на входе в капилляр не удалось, так как система регистрации, работающая в режиме

счета числа регистрируемых частиц, перегружалась и не позволяла определить точное количество прошедших ионов. В то же время сканирование прошедшего ионного пучка при токах на входе в капилляр порядка 10^{-7} А показало, что угловые размеры прошедшего через капилляр пучка остаются теми же, что и при малых токах.

На рисунках 2 и 3 приведены временные зависимости количества ионов атомарного водорода, прошедших через конический и цилиндрический капилляры с диаметром входного отверстия меньше диаметра ионного пучка. Несмотря на то, что входные токи одного порядка, формы временных зависимостей существенно отличаются

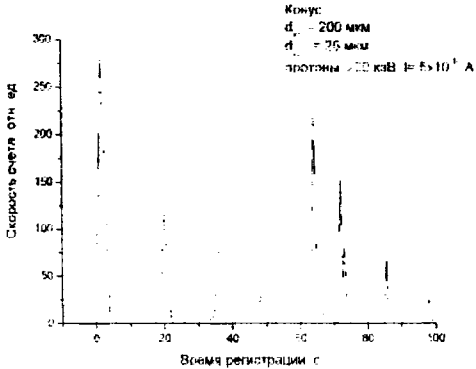


Рисунок 2 – Временная зависимость количества ионов атомарного водорода, прошедших через конический капилляр с диаметром входного отверстия меньше диаметра ионного пучка.

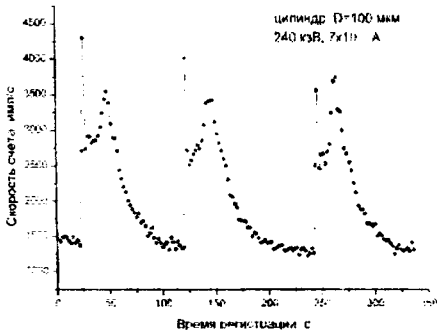


Рисунок 3 – Временная зависимость количества ионов атомарного водорода, прошедших через цилиндрический капилляр с диаметром входного отверстия больше диаметра ионного пучка.

ский капилляр с диаметром входного отверстия меньше диаметра ионного пучка.

друг от друга – частота следования импульсов для конусного капилляра за один и тот же временной интервал значительно больше, чем для цилиндрического капилляра, а длительность импульса намного меньше. Кроме того, следует отметить, что для цилиндрического капилляра наблюдается пьедестал на уровне 1300 имп./с, в то время как для конического капилляра его нет. Из полученных экспериментальных результатов также следует, что эффект преобразования непрерывного ионного пучка в пульсирующий обусловлен зарядом торца капилляра, так как при диаметре входного отверстия больше диаметра ионного пучка это явление не наблюдается.

Заключение

Таким образом экспериментально доказано:

- обнаруженный нами ранее эффект преобразования непрерывного ионного пучка в пульсирующий при его прохождении через стеклянные капилляры обусловлен поверхностным зарядом, который создает запирающий потенциал на входе в капилляр;

- показано, что при прохождении протонов с энергией 200 кэВ через конусный капилляр имеет место эффект фокусирования ионного пучка, позволяющий повысить плотность потока ионов на выходе из капилляра на несколько порядков;

Список литературы

1. Little R.G., Lowell R., Uglum J. R. Cavity current enhancement by dielectrics // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 1974. – Vol. NS-21. – P. 249-252.
2. Молоковский С.И., Сушков В.Д. Интенсивные электронные и ионные пучки. М.: Энергоатомиздат, 1991. – 302 с.
3. Жиликов Л.А., Костановский А.В., Кулинаускас В.С., Похил Г.П., Пресняков Д.В. Кулоновская структуризация пучков ускоренных протонов при их скользящем взаимодействии с диэлектрической поверхностью // Поверхность. – 2003. – № 4. – С. 6-11.
4. Камышан А.С., Комаров Ф.Ф., Лагутин А.Е. Особенности прохождения быстрых протонов через диэлектрический капилляр // Вест. Белорус. гос. ун-та. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. – 2007. – № 2. – С. 8-12.
5. Камышан А.С., Комаров Ф.Ф., Лагутин А.Е. Угловые распределения протонов с энергией 240 кэВ, прошедших через изолирующие капилляры // Известия РАН, сер. «Физика» - 2008. – том 72 - № 5 – С. 680-682.

ION BEAM FOCUSING BY A TAPERED DIELECTRIC CAPILLARY

A.S. Kamyshan¹⁾, F.F. Komarov¹⁾, Ya. Partyka²⁾

¹⁾ Institute of Applied Physics Problems, 7 Kurchatova St., 220064, Minsk, Belarus

Phone/Fax: +375 17 2774833; e-mail: KomarovF@bsu.by

²⁾ Lublin University of Technology, Lublin, Poland

A study of the 200 keV proton beam transmission through glass (borosilicate) tapered capillaries with different diameters of the input of the capillary was performed. The focusing effect was observed. The area density of the transmitted beam is enhanced by a few orders of magnitude. The effect of transformation of the continuous initial beam into a pulse one, revealed in our previous experiments, is caused by charging of the inlet part of the capillary.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СИСТЕМЕ (Mo+Ti)/Si, ПОДВЕРЖЕННОЙ ВОЗДЕЙСТВИЮ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

Н.Т. Квасов¹⁾, Ю.А. Петухов¹⁾, А.М. Кузьмицкий²⁾

¹⁾ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220013, ул. П. Бровки, 6, Минск, Беларусь, Тел. +375 17 2938613, e-mail: kvasov@bsuir.by
²⁾ Институт физики им. Б.И. Степанова, 220070, пр. Независимости, 70 Минск, Беларусь
Тел. +375 17 2841065, e-mail: ast@imaph.bas-net.by

Исследовано влияние воздействия компрессионных плазменных потоков на фазовый состав и структуру системы «покрытие (Ti+Mo)- подложка Si (111)». Покрытие (Ti+Mo) наносилось на монокристаллические пластины кремния. Плотность мощности, передаваемой плазменным потоком, составляла 1,2-1,5 ГВт/м², а продолжительность воздействия ~100 мкс. Показано, что обработка компрессионной плазмы приводит образованию твердого раствора (Ti,Mo_x)Si₂ на основе высокотемпературного дисилицида -MoSi₂ и формированию дендритной структуры

Введение

Воздействие компрессионных плазменных потоков (КПП) на полупроводниковые структуры представляет значительный научный и практический интерес с точки зрения формирования силицидов металлов в глубоких приповерхностных слоях для создания новых полупроводниковых, проводящих и оптоэлектронных компонент. В опубликованных недавно работах была установлена возможность формирования силицидов металлов воздействием компрессионной плазмы на бинарные системы «металлическое покрытие-кремниевая подложка» [1,2]. В этой связи возникает интерес к выявлению особенностей фазообразования и структурных превращений в тройных системах металл-кремний, в частности, Mo-Ti-Si, при высокоэнергетическом воздействии данного рода.

Методика эксперимента

В качестве объекта исследования использовалась монокристаллическая пластинка кремния (кристаллографическая ориентация (111)) размером 10x10 мм. На пластину методом вакуумно-дугового осаждения наносились одновременно молибден и титан (ток горения дуги титанового катода – 100 А, молибденового катода – 150 А, потенциал подложки -120 В, время напыления – 10 мин). Толщина покрытия составила 1,3 мкм.

Обработка компрессионными плазменными потоками производилась в магнитоплазменном компрессоре компактной геометрии в режиме «остаточного газа». В качестве плазмообразующего вещества использовались водород (давление ~400 Па). Продолжительность импульса составляла ~100 мкс, концентрация электронов плазмы ~10¹⁷ см⁻³, давление потока – 1,5 МПа, температура – 3 эВ. Расстояние между мишенью и катодом магнитоплазменного компрессора составляло 12 см, а начальное напряжение на конденсаторной батарее изменялось от 2,8 до 3,2 кВ. Плотность мощности, передаваемой образцу за импульс, составляла 1,2-1,5 ГВт/м²; обработка КПП с плотностью мощности 1,3 ГВт/м² осуществлялась единичным импульсом и серией из трех импульсов.

Микроструктура обработанной системы, а также распределение элементов по поверхности изучались методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микро-

анализа на микроскопе LEO1455VP фирмы "Carl Zeiss" с энергодисперсионным рентгеноспектральным микроанализатором Rontec. Съёмка проводилась в обычном режиме (регистрация вторичных и отраженных электронов), так и в режиме элементного контраста (регистрация только отраженных электронов)

Фазовый состав обработанной системы исследовался методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-4-13 при фокусировке по Бреггу-Брентано в излучении Co K α .

Обработка экспериментальных результатов и численные оценки температуры приповерхностного слоя и скорости кристаллизации проводились с помощью программных пакетов PCPDFWIN 2.0 и COMSOL Multiphysics 3.5.

Результаты и обсуждение

Согласно результатам РЭМ-исследований и рентгеноспектрального микроанализа, воздействие компрессионной плазмы с плотностью передаваемой мощности 1,2 ГВт/м² происходит растрескивание нанесенного покрытия и его абляция. С ростом плотности передаваемой мощности свыше 1,3 ГВт/м² микрорельеф поверхности принимает вид, характерный для переплавленной жидкости, а по данным исследований рентгеноспектральным микроанализом, приповерхностный слой содержит 55,9 ат.% молибдена, 26,8 ат.% титана и 17,3 ат.% кремния. Таким образом, воздействие компрессионной плазмы вызывает плавление приповерхностного слоя, перемешивание компонент покрытия и подложки и последующее быстрое затвердевание.

Численные оценки, проведенные на основе решения уравнения теплопроводности, показывают, что при плотности мощности плазменного потока свыше 1,2 ГВт/м² происходит плавление кремниевой подложки, а плавление слоя титана и молибдена происходит при минимальной плотности мощности ~4 ГВт/м². Таким образом, перемешивание кремния и металлических компонент покрытия осуществляется за счет растворения твердого металлического слоя в кремниевом расплаве. Данный процесс стимулируется термическим воздействием плазмы и конвективными вихрями, возникающими в кремниевом расплаве при динамическом воздействии плазмы.

Согласно результатам рентгеноструктурного фазового анализа (рис. 1), уже после вакуумно-

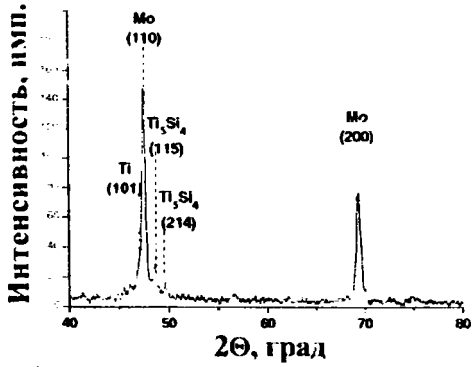
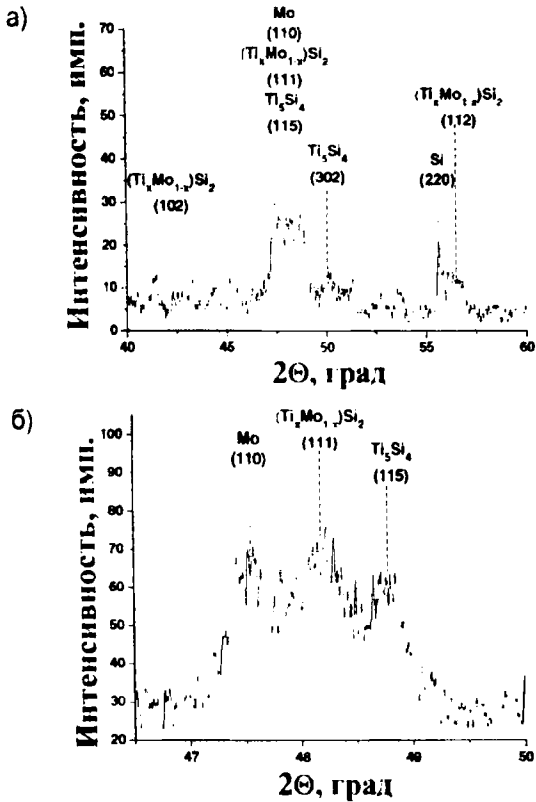


Рис. 1. Участок рентнограммы исходного образца

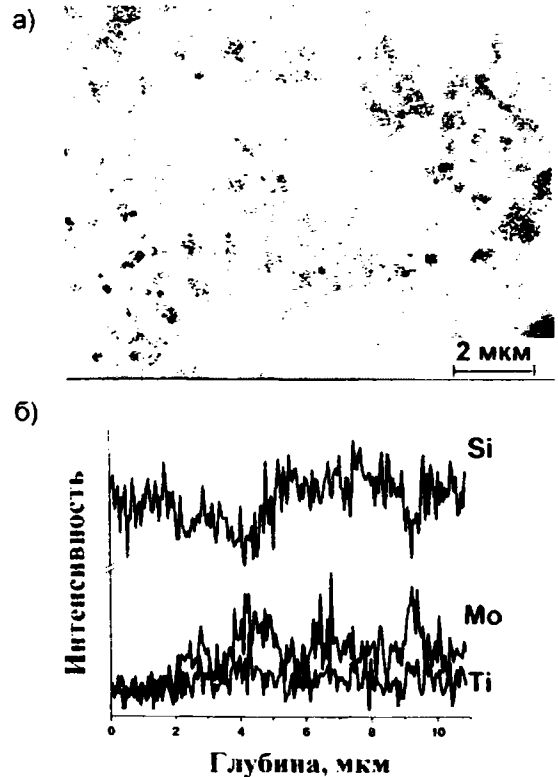
дугового осаждения образуется силицид титана Ti_5Si_4 . В результате воздействия компрессионной плазмой часть молибдена вступает в реакцию образования тройного твердого раствора $(Ti_xMo_{1-x})Si_2$ на основе гексагональной высокотемпературной модификации дисилицида $-MoSi_2$ (рис.2). Интенсивность дифракционных линий, соответствующих силициду Ti_5Si_4 , остается неизменной после обработки, т.е. его объемная доля постоянна, а в образовании твердого раствора участвует преимущественно свободный титан. Формирование высокотемпературной модификации дисилицида обусловлено высокой скоростью охлаждения по окончании действия импульса плазмы, составляющей, согласно численным оценкам, величину $\sim 10^7$ К/м.

Рис 2. Участки рентнограмм образца, обработанного тремя импульсами компрессионной плазмой с плотностью мощности $1,3$ ГВт/м²

Особенностью микроструктуры обработанных материалов является формирование дендритной

структуры двух видов (рис. 3). Стволы и ветви дендритов первого вида содержат преимущественно кремний, дендриты второго вида – молибден и титан.

Формирование данного вида структур связано с концентрационным переохлаждением при охлаждении и кристаллизации расплава Mo-Ti-Si по окончании действия плазменного импульса. Поскольку температура кристаллизации молибдена и дисилицида $-MoSi_2$ (2934 К и 2303 К соответственно) превышает температуру кристаллизации кремния (1687 К), твердый раствор начинает затвердевать раньше, чем кремний [3]. Очевидно, что при кристаллизации зародыши твердого раствора формируются в объеме расплава, а зародыши кремния – у поверхности раздела «расплав-подложка». При быстром затвердевании одного из компонент расплава происходит вытеснение примеси за границу кристаллизации (при кристаллизации кремния примесью являются слабо растворимые в твердом кремнии титан и молибден, при кристаллизации силицидов примесью является кремний). В результате этого образуется область жидкости, обогащенной примесью, которая, согласно диаграммам состояния [3], имеет меньшую температуру кристаллизации, т.е. имеет место переохлаждение. При этом любой случайный выступ на границе жидкой и твердой фаз, попадающий в область переохлажденной жидкости, становится устойчивым образованием и при дальнейшем развитии перерастает в дендрит [4].

Рис. 3. РЭМ-изображение поверхности образца, обработанного КПП с плотностью мощности $1,3$ ГВт/м² (а) и распределения интенсивности характеристического рентгеновского излучения вдоль линии AA (б)

С увеличением числа импульсов обработки рост дендритов второго рода становится преобладающим. Это обусловлено тем, что распределение молибдена в расплаве становится более однородным по глубине и по поверхности обработанного слоя за счет интенсификации процессов диффузионного и конвективного массопереноса.

Заключение

Обнаружено, что воздействие компрессионных потоков плазмы водорода с плотностью энергии свыше $1,3 \text{ ГВт/м}^2$ и продолжительностью импульса $\sim 100 \text{ мкс}$ на систему «покрытие (Ti+Mo)-подложка Si (111)» приводит к:

- образованию тройного твердого раствора на основе дисилицида молибдена -MoSi_2 ;
- формированию дендритов двух видов: кремниевых и содержащих преимущественно молибден и титан.

Установлено, что изменения структуры и фазового состава обусловлены приповерхностного слоя, перемешиванием молибдена, титана и кремния и последующей быстрой кристаллизацией, сопровождающейся концентрационным переохлаждением.

Список литературы

1. V. V. Uglov, V.M. Anischnik, N.T. Kvasov, Yu.A. Petukhou, V.M. Astashynski, A.M. Kuzmitski // Vacuum, vol. 83 – 2009 - P. 1152-1153.
2. В. В. Углов, Н. Т. Квасов, Ю. А. Петухов, В. М. Асташинский, А. М. Кузьмицкий // Физика и химия обработки материалов - 2008 – №6 - С. 32-36.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 3, Кн. 1 / Под ред. Н. П. Лякишева. Машиностроение, Москва, 1997. 576 с.
4. Вайнгард У. Введение в физику кристаллизации металлов. Мир, Москва, 1967. 160 с.

STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF (Mo+Ti)/Si SYSTEM AFFECTED BY THE ACTION OF COMPRESSION PLASMA FLOWS

N.T. Kvasov¹⁾, Yu.A. Petukhou¹⁾, A.M. Kuzmitski²⁾

¹⁾ Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,

6 P. Brouka str., 220013, Minsk, Belarus, Tel. +375 17 2938613, e-mail: kvasov@bsuir.by

²⁾ B. I. Stepanov Institute of Physics of National Academy of Sciences of Belarus,

70 Nezalezhnasti ave., 220070 Minsk, Belarus, Tel. +375 17 2841065, e-mail: ast@imaph.bas-net.by

Influence of the action of compression plasma flows on phase composition and structure of «(Mo+Ti) coating-Si(111) substrate» system has been studied. (Mo+Ti) coating was pre-deposited on silicon single crystal plates. Power density transferred by plasma flows estimated to $1,2-1,5 \text{ GW/m}^2$, duration of the action was about $100 \text{ }\mu\text{s}$. It has been revealed that the action of compressive plasma results in the formation of solid solution $(\text{Ti}_x\text{Mo}_{1-x})\text{Si}_2$ based on high temperature molybdenum disilicide and dendritic structure formation.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ФОРМФАКТОРОВ АТОМОВ И ИОНОВ ВО ВСЕМ ИНТЕРВАЛЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПЕРЕДАННОГО ИМПУЛЬСА

А.П. Лазарь ¹⁾, В.В. Тригук ²⁾, И.Д. Феранчук ²⁾

¹⁾ ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению", 220072, Беларусь, Минск, ул. П. Бровки, 19, тел. 284-1444, lazar_a@ifftp.bas-net.by

²⁾ Белорусский государственный университет, 220030, Беларусь, Минск пр. Независимости 4, тел. 209-55-08, fer@open.by

В настоящей работе предложен метод вычисления формфакторов атомов и ионов с помощью аналитических выражений, полученных на основе модельного гамильтониана атома. Для лёгких атомов рассматриваемое в работе аналитическое приближение позволяет добиться результатов вычислений по методу Хартри – Фока, для тяжёлых – одного порядка точности с моделью Томаса – Ферми. Полученные выражения могут быть использованы в физике атома и твёрдого тела при теоретическом и экспериментальном изучении взаимодействия рентгеновского излучения, электронных пучков с атомами и кристаллическими структурами.

Введение

При проведении рентгеноструктурных исследований кристаллов весьма важными физическими величинами являются формфакторы атомов и ионов, входящих в состав кристалла. Рентгеновский атомный формфактор [1] представляет собой Фурье-образ плотности распределения электронов в атоме:

$$f_n(\vec{s}) = \int \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{s}\vec{r}) d\vec{r} \quad (1)$$

Здесь \vec{s} – переданный волновой вектор, $\rho(\vec{r})$ – распределение электронной плотности. При использовании приближения, когда $\rho(\vec{r})$ сферически симметрична, формфактор определяется выражением:

$$f_n(s) = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin sr}{sr} dr \quad (2)$$

Вычисленные таким образом формфакторы служат основой для определения структурных факторов кристалла, которые, в свою очередь, используются при интерпретации экспериментальных рентгенограмм.

Неизвестной величиной в формуле (2) является электронная плотность $\rho(r)$. Два наиболее распространённых метода определения этой величины – метод Хартри – Фока (МХФ) [2] и его модификации, и статистическая модель Томаса – Ферми (МТФ) [3], [4], также с различными коррекциями. Полученные на основе МХФ формфакторы характеризуются высокой точностью, однако их использование не всегда удобно, поскольку требует объёмных вычислений или табличных данных [5]. МТФ весьма удобна для получения предварительных данных, однако точность не всегда достаточна для обработки результатов экспериментов.

В настоящей работе предложен способ вычисления формфакторов атомов и ионов на основе операторного метода [6]. Рассматриваемый способ позволяет получать не только аналитические выражения для формфакторов, но и для волновых функций электронов в атомах и ионах.

Модельный гамильтониан атома

Основной излагаемого метода вычисления формфакторов является ранее разработанный нами модельный гамильтониан атома (МГА) [7].

В нерелятивистском приближении в пренебрежении движением ядра гамильтониан атома имеет вид

$$\hat{H} = \sum_i \left[-\frac{\Delta_i}{2} - \frac{Z}{r_i} \right] + \sum_{i,j>i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3)$$

В МГА слагаемое, связанное с межэлектронным взаимодействием, было заменено центральным эффективным потенциалом на основе представления об экранировании заряда ядра внутренними электронами:

$$\hat{H}_n = \sum_i \left[-\frac{\Delta_i}{2} - \frac{Z_{(n,i)}}{r_i} \right] \quad (4)$$

Собственные функции такого гамильтониана представляют собой водородоподобные орбитали

$$\psi_{n,l,m}(\vec{r}) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi), \quad (5)$$

где $R_{n,l}$ – нормированные водородоподобные радиальные волновые функции, соответствующие заряду $Z_{n,l}$, $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ – сферические гармоники.

Для определения эффективных зарядов $Z_{(n,i)}$ в формуле (4) в данной работе использовался подход, несколько отличающийся от опубликованного в [7] и [8]. А именно, эффективные заряды вычислялись по формулам:

$$\begin{aligned} Z_{n,i} &= Z - \sum_{n_1=1}^{n-1} \sum_{l_1=0}^{n_1-1} \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} \sum_{s=1}^{n_1-1} g_{n_1 l_1 m_1 s} \kappa'_{n_1 l_1} - \\ &- \frac{5}{16} \sum_{l_1=0}^{n-1} \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} \sum_{s=1}^{n_1-1} g_{n l_1 m_1 s} \kappa'_{n l_1}; \\ \kappa'_{n,l} &= 1 - \frac{\alpha}{N_{n,l}} - \beta \frac{l(l+1)}{n^2}; \end{aligned} \quad (6)$$

$$\kappa'_{n,l} = 1 + \beta \frac{l(l+1)}{n^2};$$

$$\sum_{\lambda} \equiv \sum_{n=1}^{n_{max}} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l \sum_{s=\pm 1}^1;$$

$$\alpha = 0,610; \quad \beta = 0,412472$$

Здесь g_{nlms} - количество электронов в состоянии с квантовыми числами n, l, m, s (0 или 1). Коэффициент 5/16 соответствует оптимальному вкладу в экранировку заряда ядра электронами, находящимися на одной оболочке с квантовыми числами n, l . Параметры α и β определялись по тем же принципам, что и в работе [7]. А именно, параметр β определялся из условия, чтобы в пределе $Z \rightarrow \infty$ энергия атома в нулевом приближении, определяемая выражением

$$E^{(0)} = - \sum g_{nlms} \frac{Z_{n,l}^2}{2n^2}, \quad (7)$$

соответствовала точному асимптотическому значению [9]

$$E = -0,768745 Z^2 \quad (8)$$

Параметр α был выбран таким образом, чтобы функция $r_{\lambda}(Z) = \sqrt{\langle r^2 \rangle}$ (среднеквадратичный радиус атома), рассчитанная на основе МГА, наилучшим образом аппроксимировала эту функцию, найденную в рамках МХФ.

Результирующая сферически симметричная электронная плотность имеет вид

$$\rho(r) = \sum_{n,l} |\psi_{nlms}|^2 = \frac{1}{4\pi} \sum_{n,l} R_{nl}^2(r) \quad (9)$$

Аналитические выражения для формфакторов атомов (ионов)

На основе МГА нами была получена формула, позволяющая построить аналитические выражения для формфакторов

$$f_0(q) = \sum_{n,l} g_{n,l} F(\zeta_{n,l}, q)$$

$$q = 4\pi s a_0, \quad \zeta_{n,l} = \frac{2Z_{n,l}}{n}$$

$$F(\zeta, q) = - \frac{(n-l-1)(n+l)}{2n} \zeta^{2l+1} \cdot$$

$$\cdot \sum_{k=0}^{n-l-1} \sum_{m=0}^{n-l-1} \frac{1}{(2l+k+1)(2l+m+1)} \cdot \quad (10)$$

$$\cdot \frac{1}{(2l+k+1)(2l+m+1) k!m!} \zeta^{k+m}$$

$$\cdot \frac{d^{2l+1+k+m}}{d\zeta^{2l+1+k+m}} \frac{1}{\zeta^2 + q^2}$$

Выражение (10) является следствием общего выражения для формфакторов (2) при подстановке электронной плотности в виде суммы квадратов волновых функций вида (5). Здесь $g_{n,l}$ - количество электронов на оболочке n, l .

Приведём явные выражения $F(\zeta_{n,l}, q)$ для некоторых орбиталей:

$$n=1, l=0: F = \frac{1}{(1+x^2)^2}$$

$$n=2, l=0: F = \frac{1-3x^2+2x^4}{(1+x^2)^4}$$

$$n=2, l=1: F = \frac{1-x^2}{(1+x^2)^4} \quad (11)$$

$$n=3, l=0: F = \frac{3-28x^2+72x^4-48x^6+9x^8}{(1+x^2)^6}$$

$$n=3, l=1: F = \frac{3-22x^2+43x^4-12x^6}{(1+x^2)^6}$$

и т.д. Здесь $x = q/\zeta_{n,l}$.

На рисунках 1 - 3 в качестве примера представлены результаты расчётов формфакторов для некоторых атомов. Сплошные линии соответствуют расчёту на основе выражения (10), штриховые - результаты расчёта [5] по МХФ с учётом релятивистских поправок, пунктирные - результаты расчёта с помощью МТФ. По оси $f_0(q)$ выбран логарифмический масштаб.

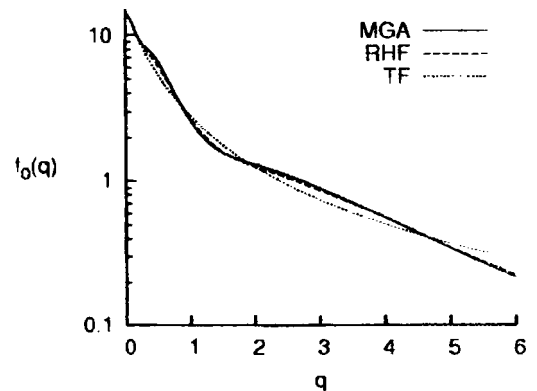


Рисунок 1 - атомный формфактор для атома кремния ($Z=14$)

Заключение

Из приведенных на рисунках 1 - 3 графиков видно, что для лёгких атомов рассматриваемое в работе аналитическое приближение позволяет добиться результатов, весьма близких по точности к результатам МХФ, для тяжёлых - одного порядка точности с МТФ. Важным преимуществом рассматриваемой модели является то обстоятельство, что для любого атома или иона имеется возможность получить аналитическое выражение для формфактора и вычислить значения $f_0(q)$ во всём диапазоне изменения переданного импульса. Кроме того, поскольку МГА

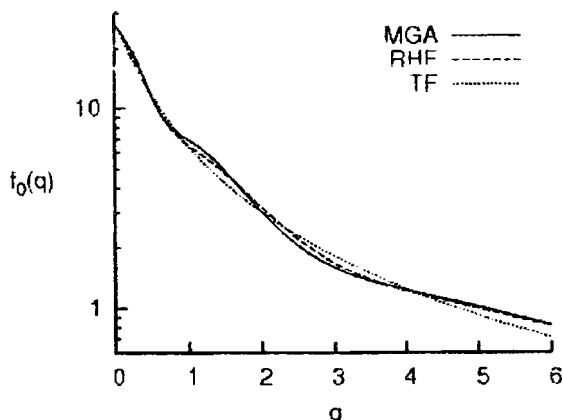


Рисунок 2 – атомный формфактор для атома железа (Z=26)

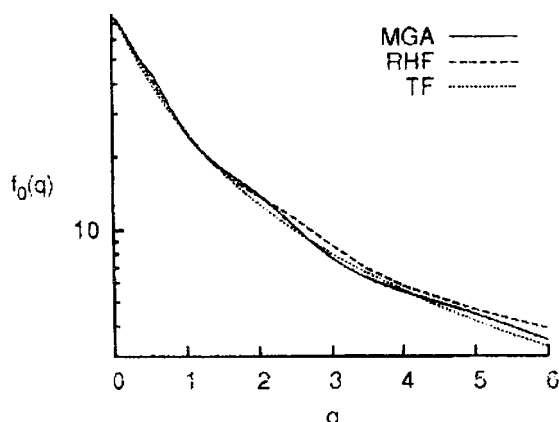


Рисунок 3 – атомный формфактор для атома вольфрама (Z=74)

позволяет получить для атома (иона) аналитическое представление волновых функций, существует возможность в дальнейшем учитывать различные поправки, в том числе и поправки на несферичность распределения электронной плотности в кристаллах.

Полученные результаты могут быть использованы в физике атома и твердого тела при теоретическом и экспериментальном изучении взаимодействия рентгеновского излучения, электронных пучков с атомами и кристаллическими структурами.

Список литературы

1. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография. Т. 1. – М.: Наука, 1979. – 384 с.
2. Fischer C.F. The Hartree – Fock method for atoms: a numerical approach. – New York: Wiley-Interscience, 1977. – 308 p.
3. Thomas L. H. // Proc. Camb. Phil. Soc. 1926. Vol. 23. P. 542 – 548.
4. Fermi E. // Zeits. f. Physik. 1928. Vol.48. P. 73 – 79.
5. Prince E. International Tables for Crystallography, Volume C: Mathematical, Physical and Chemical Tables. – Kluwer Academic Publishers, 2004.
6. Feranchuk I. D. [et al.] // Ann. of Phys. (NY). 1995. Vol. A 238. P. 370 – 440.
7. В.В. Тригук, И.Д. Феранчук // Весті НАН Беларусі Сер. фіз.-мат. навук. – №2, 2009. – с. 64 – 70.
8. Feranchuk I.D. [et al.] // Acta Crystallogr. – 2002. – Vol. A 58. – P. 370 – 384.
9. Дмитриева И. К., Плиндов Г. И. Свойства атомов и молекул в свете статистической теории. – Минск: Наука и техника, 1991. – 223 с.

ANALYTICAL REPRESENTATION OF FORM FACTORS FOR ATOMS AND IONS FOR THE WHOLE RANGE OF TRANSMITTED MOMENTUM

Arkady Lazar ¹⁾, Valery Tryhuk ²⁾, Ilya Feranchuk ²⁾

¹⁾ SSPA "Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus", 220072, Belarus, Minsk, Brovki st., 19, tel. +375-17-284-1444, lazar_a@ifftp.bas-net.by

²⁾ Belarus State University, 220030, Belarus, Minsk, Nezavisimosti av. 4, tel. +375-17-209-55-08, fer@open.by

A method for calculation of form factors for atoms and ions is proposed in the present paper. This method allows one to acquire analytical expressions for all atoms and ions and is based on the model Hamiltonian of an atom. For light atoms (ions) this method produces values of form factors with the accuracy comparable with the Hartree-Fock method. For heavy atoms the accuracy is of the same order of magnitude as of the Thomas-Fermi statistical model. Recently developed model Hamiltonian of an atom is discussed, as well as the expression for effective charges for this model. Some examples of these expressions for different electronic shells and form factor diagrams for several atoms are presented. Proposed method also allows one to acquire analytical representation for the electron wave functions and densities, thus allowing taking into account corrections caused by the non-spherical nature of the electron density of the atom within the crystal, which appears owing to the influence of the neighboring atoms or external and crystal fields in ferromagnetic crystals. Proposed expressions for the form factors may be used in the field of physics of atoms and crystals for theoretical and experimental investigation of the interaction between the X-ray and atoms and solids.

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МОДЕЛИ РАБИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РЕЗОНАНСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

А.В. Леонов, И.Д. Феранчук

Белорусский государственный университет, 220030 Минск пр. Независимости 4,
тел. 209-55-08, fer@open.by

В работе рассмотрена эволюция двухуровневой системы в одномодовом квантовом поле вне рамок приближения вращающейся волны. Получены аналитические выражения, которые с высокой точностью описывают особенности эффекта "коллапс-возрождение" в поведении инверсной населенности двухуровневой системы. Показано, что существование "квази-вырожденных" энергетических уровней резонансным образом влияет на характеристики временных и амплитудных осцилляций Раби системы.

Введение

Взаимодействие света и вещества является одной из фундаментальных проблем физики, исследование которой привело примерно сто лет назад к зарождению квантовой теории.

Как известно, реальные атомы являются сложными, и даже простейший из них – атом водорода – имеет непростую структуру энергетических уровней. Однако иногда удается аппроксимировать поведение реального атома поведением намного более простой квантовой системы. Например, при взаимодействии атома с монохроматическим электромагнитным полем только два атомных энергетических уровня играют существенную роль, так что во многих теоретических рассмотрениях атом представляется квантовой системой, имеющей только два энергетических собственных состояния. В этом случае и возникает модель двухуровневой системы (двухуровневого атома). Среди огромного многообразия всевозможных моделей двухуровневых систем особое место занимает модель двухуровневой системы в одномодовом квантовом поле. Являясь одной из простейших, она довольно эффективно описывает качественные характеристики взаимодействия квантовой системы с резонансным внешним полем.

Наиболее известной и в то же время наиболее простой моделью, описывающей поведение двухуровневой системы в одномодовом квантовом поле, является модель Раби [1], гамильтониан которой можно представить в следующем виде:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1,$$

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2} \Delta \hat{\sigma}_z + \hat{a}^\dagger \hat{a} + f(\hat{\sigma}_+ \hat{a} + \hat{\sigma}_- \hat{a}^\dagger),$$

$$\hat{H}_1 = f(\hat{\sigma}_+ \hat{a} + \hat{\sigma}_- \hat{a}^\dagger).$$

Здесь выбрана система единиц с $\hbar = c = 1$ и энергией кванта поля $\omega = 1$; Δ – энергия перехода между уровнями двухуровневой системы; f – константа связи двухуровневой системы с полем.

Оператор H_0 соответствует приближению вращающейся волны (ПВВ), и для него спектр собственных состояний хорошо известен [2]:

$$H_0 \left| \Psi_n^{(0)} \right\rangle = E_n^{(0)} \left| \Psi_n^{(0)} \right\rangle,$$

$$E_n^{(0)} = n + \frac{1}{2} + sf \sqrt{n+1},$$

$$\left| \Psi_n^{(0)} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|n\rangle \chi_+ + s |n+1\rangle \chi_- \right),$$

где спиноры χ_{\pm} определяют возбужденное и основное состояние атома соответственно, $|n\rangle$ – вектор состояния с определенным числом квантов поля.

Оператор H_1 содержит так называемые "антивращающиеся" слагаемые, которыми в рамках ПВВ пренебрегают.

Конкретная физическая реализация такой структуры может быть различной [3] (резонансные переходы в атомах, квантовых точках, примесных центрах и т.п.), однако в любом случае использование МР позволяет описать ее качественные особенности.

Важнейшей прикладной задачей является исследование эволюции МР при различных значениях параметров системы.

Основная часть

При теоретическом исследовании задачи об эволюции МР одним из наиболее распространенных подходов является подход, основанный на кинетических уравнениях Блоха [4]. Эти уравнения получаются путем усреднения точных нелинейных операторных уравнений для матрицы плотности всей системы по состояниям поля с приближенным "расщеплением" средних значений от произведений операторов поля и атома, что означает пренебрежение с определенной точностью корреляцией между соответствующими физическими величинами. Характерным свойством системы в данном случае являются так называемые осцилляции Раби – периодические по времени изменения заселенности состояний атома. Однако при таком способе описания теряется ряд других важных физических эффектов, возникающих в системе, например, эффект коллапса-возрождения (ЭКВ) [5].

В нашей работе для описания эволюции атома используется точная унитарная матрица плотности $\rho(t)$ всей системы, которая полностью определяется стационарными состояниями МР:

$$\dot{\rho}(t) = -i\Psi(t)\chi\Psi(t) + \text{H.c.}$$

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_m C_m |\Psi_m\rangle e^{-iE_m t}$$

где индекс (m) задает набор квантовых чисел, которые определяют стационарные состояния системы.

Вычисление точной редуцированной матрицы плотности атома $\rho_A(t) = \text{Sp}_F[\rho(t)]$ сводится к суммированию в полученном выражении по состояниям поля. Данная процедура позволяет полностью учесть роль квантовых эффектов в эволюции всей системы.

В рамках данного подхода были получены аналитические выражения, которые с высокой степенью точности описывают особенности ЭКВ в поведении инверсной заселенности двухуровневой системы [6]:

Помимо обычных осцилляций Раби системы в последнее время аналогичные осцилляции наблюдаются и в зависимости заселенности от амплитуды поля – амплитудные осцилляции Раби (АОР), что имеет важное прикладное значение для осуществления контроля за квантовой системой [7]. Недавно в работе [8] было показано, что учет немарковского характера эволюции двухуровневого атома во внешнем периодическом поле приводит к затуханию АОР. При этом в качестве физической причины изменения АОР рассматривается процесс диссипации энергии в резонаторе как открытой системе. В нашей работе показано, что аналогичное поведение амплитудных осцилляций заселенности может возникнуть и вследствие другого физического эффекта, имеющего существенно квантовую природу. Он обусловлен квази-пересечением энергетических уровней МР, возникающим при выходе за рамки ПВВ [9], и имеет резонансный характер по амплитуде поля.

Суть подхода заключается в следующем: в качестве нулевого приближения используются решения, полученные для составляющей H_0 исходного гамильтониана. Составляющая H_1 рассматривается как некоторое малое возмущение. При определенных значениях амплитуды поля происходит "квази-вырождение" энергетических уровней системы в нулевом приближении, полученным в рамках ПВВ. Хорошо известно, что при наличии вырождения необходима перестройка теории возмущений, основанная на использовании "правильной линейной комбинации" вырожденных состояний [10] (отметим, что аналогичная процедура используется и при построении самого ПВВ). Данное преобразование стационарных состояний должно приводить к нетривиальной зависимости эволюции атома от амплитуды поля.

Если предположить, что в начальный момент времени атом находился на основном уровне, а квантовое поле в когерентном (квазиклассическом) состоянии с амплитудой $u \approx \sqrt{n} \gg 1$, то есть начальный вектор состояния имел следующий вид:

$$|\Psi(0)\rangle = \chi \sum_k \frac{u^k}{\sqrt{k!}} |k\rangle$$

то для разности заселенностей состояния атома в произвольный момент времени t можно получить следующее аналитическое выражение:

$$\xi(t, u) = \frac{1}{2}(\alpha - 1)\cos\Omega t - \frac{1}{2}(\alpha + 1)\cos\Omega' t,$$

$$\alpha = \frac{2}{\omega} \left(1 - \frac{u}{u_0} \right),$$

$$\Omega = \omega \left(1 \pm \frac{u}{u_0} \right),$$

$$\omega = 2 \sqrt{\left(1 - \frac{u}{u_0} \right)^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{u}{u_0} \right)^2}$$

Существенный интерес представляет зависимость заселенности при фиксированной длительности $t = \tau$ импульса поля, которая в настоящее время активно исследуется экспериментально и теоретически. Рис.1 иллюстрирует эту зависимость при нескольких значениях длительности импульса и показывает, что возможно затухание амплитудных осцилляций Раби за счет "перемешивания" состояний МР, рассматриваемой как замкнутая система. Параметры модели выбраны таким образом, чтобы они соответствовали результатам, представленным на Рис.4 из работы [8], где экспериментальные данные [3] были описаны на основе учета диссипации, обусловленной взаимодействием системы с внешней средой. Сравнение Рис.1 и Рис.4 из работы [8] показывает, что анализ вкладов различных механизмов затухания осцилляций Раби в зависимости от параметров системы требует дополнительного исследования вне рамок ПВВ.

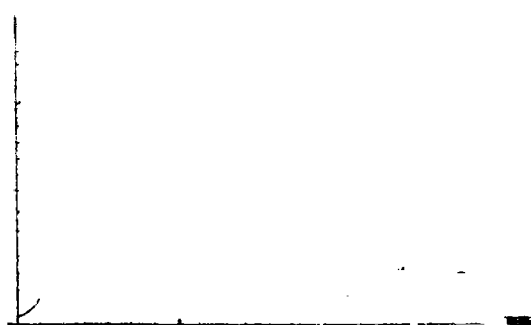


Рис.1 Зависимость заселенности от амплитуды поля при $f = 0.15$ с заданной длительностью импульса: $\tau_1 = 1.00 \pi$ (сплошная линия), $\tau_2 = 1.61 \pi$ (штриховая линия), $\tau_3 = 2.23 \pi$ (пунктирная линия). Для наглядности уровень отсчета $\xi(u)$ для различных значений τ смещен на 2.5 единицы.

Заключение

В работе рассмотрена эволюция двухуровневой системы в одномодовом квантовом поле вне рамок приближения вращающейся волны. Показано, что учет "антивращающихся" слагаемых приводит к нетривиальной зависимости инверсной

заселенности как от времени, так и от амплитуды внешнего поля.

Отметим, что более полное описание эволюции МР может быть получено при использовании точных стационарных состояний, учитывающих все физические особенности исходной системы. В качестве таких состояний могут быть использованы, например, решения, полученные в рамках операторного метода, нулевое приближение которого является равномерно пригодным на всем диапазоне изменения параметров системы и описывается относительно простыми аналитическими формулами [9].

Список литературы

1. *I. I. Rabi* // *Phys.Rev.*, 51 (1937) 652-654
2. *M. O. Scully and M. S. Zubairy* *Quantum Optics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1997).
3. *Q. Q. Wang et al.* // *Phys.Rev.B*, 72 (2005) 035306
4. *Allen L., Eberly J.* *Optical Resonance and Two Level Atoms.* / New York: Wiley, 1975
5. *G. Rempe, H. Walther, N. Klein* // *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 353.
6. *I. D. Feranchuk, A. V. Leonov* // *Phys.Lett.A*, 373 (2009), 517-520
7. *Berthelot et al.* // *Nature Phys.*, 2 (2006) 759-764
8. *D. Mogilevtsev, A. Nizovtsev, S. Kilin, S. Brandi, S. Cavalcanti and L. Oliveira* // *Phys.Rev.Lett.*, 100 (2008) 017401
9. *I. D. Feranchuk, L. I. Komarov, A. P. Ulyanenko* // *J.Phys. A*, 29 (1996) 4035-4047
10. *Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц* *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* (Москва: «Наука», 1989)

USING RABI MODEL FOR THE DESCRIPTION OF THE INTERACTION BETWEEN RESONANT RADIATION AND MATTER

Aleksandr Leonov, Ilya Feranchuk

Belarussian State University, 220030 Minsk, 4 Nezavisimosti Ave., phone. 209-55-08, fer@open.by

Evolution of the two-level system in a single-mode quantum field is considered beyond the rotating-wave approximation. Specific features of the "collapse-revival" effect for the population inversion of the two-level system in the quantum field are described by means of the analytical expressions with high accuracy. The resonant influence of the existing quasi-degenerated energy levels on the essential characteristics of time and amplitude Rabi oscillations of the system is described.

The interaction between light and matter is one of the fundamental physical problems whose study gave birth to the quantum theory about a century ago.

It is well-known that real atoms have very complicated structure of energy levels, even the hydrogen atom possessing non-trivial energy spectrum. However sometimes it is possible to replace the behavior of the real atom by the behavior of a simpler quantum system. For example, during the interaction between atom and monochromatic electromagnetic field only two atomic energy levels are essential. Thus in some theoretical problems the atom is treated as a quantum system having only two energy eigenvalues. Hence a model of a two-level system (TLS) appears. Among all possible TLS models the special place is taken by the model of a TLS in a single mode quantum field. Being one of the simplest it efficiently describes some peculiar characteristics of the interaction between the quantum system and the external resonant field.

The most popular and at the same time the simplest model describing behavior of the TLS in a single mode quantum field is the so-called Rabi model (RM). Such model has various physical realizations (resonant transitions in atoms, quantum dots, impurity sites, etc.) but in any case the RM allows one to describe qualitatively the peculiar properties of the system.

The most essential problem is the investigation of the evolution of the RM for various values of the parameters of the system.

СТРУКТУРА И ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ КРИСТАЛЛОВ СЛЮД ПОСЛЕ ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ

В.А. Лиопо¹⁾, Г.А. Кузнецова²⁾

¹⁾ Учреждение образования «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы», 230023 ул. Ожешко, 223, Гродно, Беларусь (8-0152)771092, liopo@grsu.by

²⁾ Иркутский государственный университет, 664000, ул. К.Маркса,3, Россия (8-107 495 3952) 426090, kuznetsova@phys.dep

Кристаллы слюды, обладая весьма совершенной спайностью, легко расщепляются на тонкие гибкие пластины. Слюда – это единственный минерал, который можно подвергать штамповке, то есть получать пластины нужной конфигурации. Изделия из слюды служат в качестве электроизоляционного и конструкционного материала в электросиловых и радиотехнических устройствах. Кроме этого слюда может быть использована в качестве добавки к различным композиционным материалам. В состав слюды могут входить различные элементы. Ее кристаллы подвержены гидратации. Термическая обработка слюдяных скрапов мусковита облегчает процессы их диспергирования, а механическая штамповка может быть заменена лазерным воздействием. Процессы, происходящие в слюдах при нагревании их кристаллов, известны, но насколько лазерное облучение коррелирует со стандартными термическими воздействиями – этот вопрос дополнительного изучения. Установлено, что характер структурных изменений при лазерном облучении аналогичны происходящим при нагревании.

Введение

Термическая обработка слюд вызывает изменения структуры их кристаллов, связанные с выходом молекул межслоевой воды, а при более высоких температурах может привести к разрушению кристалла. Аналогичные изменения могут наблюдаться и при лазерном воздействии.

Лазерная обработка кристаллов слюд

Использовался CO₂-лазер с длиной волны 10,6 мкм, с максимальной плотностью мощности 60 Вт/см², работающий в непрерывном режиме. Дисковыми прерывателями создавались миллисекундные импульсы потока излучения с частотой 20-80 Гц. Это позволяло ослабить среднюю мощность за время облучения в 3, 10, 30 и 100 раз.

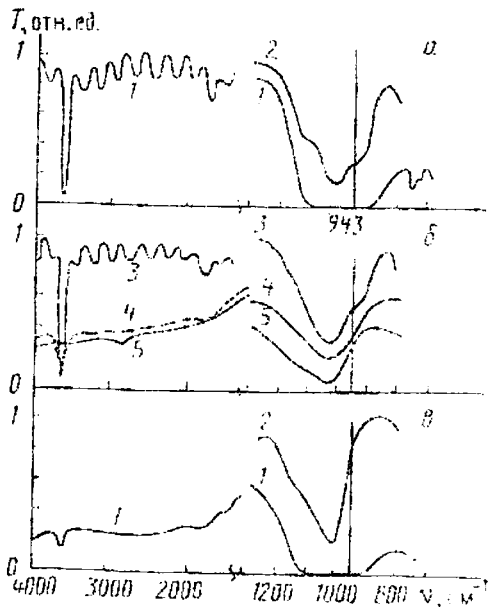


Рис.1. Спектры пластин (1) и порошка (2) слюды мусковита до обработки (а), после прогрева (б) на воздухе при 500 (3) и 1000°C (5) и в аргоне при 850°C (4), а также после лазерного облучения (в)

Мощность излучения измерялась прибором ИМО-2. Исследование слюды проводилось методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. ИК спектры записывали на спектрофотометре Specord-75IR. Рентгеноструктурный анализ проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 0, излучение CuK_α, фильтрованное. Использовались образцы слюды в виде пластин толщиной 10 и 300 мкм и в виде порошка [1].

Исследование ИК-спектров

Слюда мусковит представляет собой водный алюмосиликат $K(Si_3Al)Al_2O_{10}(OH)_2$. В его спектрах обычно наблюдаются полосы поглощения групп $SiOSi$, $SiOAl$, $Al(OH)$, $H(OH)$ [1,2]. Особое внимание обращалось на область частот молекулярных колебаний, близкой к частоте лазерного излучения (943 см⁻¹). Пластины слюды практически непрозрачны в этой области (рисунок 1, а, кривая 1). Структуру полосы поглощения удается наблюдать только в спектрах порошков, в которых в области 943 см⁻¹ имеется полоса сравнительно большой интенсивности (рисунок 1, а, кривая 2). Согласно [1,2], поглощение при $\nu = 943$ см⁻¹ может быть обусловлено суммарным вкладом колебаний $\nu SiOSi$ (длинноволновое крыло полосы с максимумом 1000 см⁻¹), $\nu SiOAl$ (максимум 920–960 см⁻¹), $\delta AlOH$ (максимум ~925 см⁻¹).

Для оценки вклада каждого из указанных колебаний мы исследовали спектры пластин и порошков после прогревов в течение 1 ч при температурах 500, 850, 1000°C на воздухе и в аргоне. После прогрева при 500°C в спектрах не наблюдалось существенных изменений. После десятиминутного прогрева при 850°C примерно вдвое уменьшилась интенсивность поглощения νOH (3620–3640 см⁻¹) и стала менее четкой полоса в области 943 см⁻¹. После прогрева при 1000 °C практически полностью исчезло поглощение νOH и поглощение в области 943 см⁻¹ (рисунок, а и б, кривые 1-5). Из этих данных следует, что основной вклад в поглощение на частоте

те 943 см^{-1} вносят деформационные колебания гидроксильных групп в связи δAlOH .

Для изучения спектров слюды после лазерного воздействия был выбран режим излучения, при котором в пластине получалось не сквозное отверстие, а лунка с остатками разрушенной части. Наиболее четкие результаты получены при импульсном облучении с плотностью мощности $13\text{-}14 \text{ Вт/см}^2$ и с дополнительным теплоотводом за счет одностороннего контакта облучаемой слюды с массивной полированной металлической пластиной. Спектры облученных пластинок слюды и порошков приведены на рисунке, 1.в. В этих спектрах полностью исчезает полоса 943 см^{-1} , но возрастает полуширина оставшейся полосы с максимумом около 1000 см^{-1} , и остается слабое поглощение в области $3620\text{-}3640 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, изменения в спектрах слюды после прогрева и после лазерного облучения аналогичны.

Изменения структуры

Структурные изменения после лазерного воздействия были изучены методом рентгеновской дифрактометрии [3,4]. Установлено, что при плотности мощности $13\text{-}14 \text{ Вт/см}^2$ и временах облучения $1\text{-}5 \text{ с}$ в мусковите наряду с основной фазой появляются новые, которые, в основном, не противоречат результатам, полученным при изучении нагреваний на фазовые превращения в слюдах [3]. На первом этапе нагревания ($T \approx 250^\circ\text{C}$) из межслоевого промежутка слюд выходят молекулы воды, но это практически не затрагивает структуру слюдяного блока, состоящего из слоя металло-кислородных октаэдров и примыкающим к нему с обеих сторон кремнекислородного тетраэдрического слоя. При этом увеличивается дефектность кристаллов, так как выход молекул воды из межслоевого пространства сопровождается растрескиванием слюдяных пластинок по плоскостям спайности. Это растрескивание выражено тем сильнее, чем выше степень гидратации кристаллов, определяемая концентрацией молекул воды в межслоевых промежутках. Этот эффект выражен в большей степени у триоктаэдрических слюд по сравнению с диоктаэдрическими. У триоктаэдрических слюд (например, у флогопита, кристаллохимическая формула которого имеет вид $-K(\text{Si}_3\text{Al})\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, образования тетраэдров, формирующих плоскость спайности, образуют гексагональную сетку, а у диоктаэдрических – дитригональную. У триоктаэдрических слюд межслоевой катион может смещаться в сторону одного из слюдяных блоков, а в образовавшуюся пустоту внедряется молекула воды. У мусковита этот эффект выражен в меньшей степени. Это различие подтверждается прямыми наблюдениями, получаемыми из проекций электронной плотности на ось Z , построенных по экспериментальным базальным структурным амплитудам [5].

При дальнейшем увеличении температуры до $450^\circ\text{-}650^\circ\text{C}$, в зависимости от состава кристалла слюды из октаэдров начинает выделяться вода, образованная их двух гидроксильных групп, ле-

жащих на смежных вершинах структурных октаэдров (цисоктаэдров). При увеличении температуры происходит переход иона водорода от одной из групп OH , что приводит к образованию молекулы воды в соответствии с условием $\text{OH}^{-1} + \text{OH}^{-1} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}^{-2}$. При этом, во-первых, электронейтральность октаэдрической сетки, то есть всего кристалла, сохраняется, во-вторых, нейтральная молекула существенно ослабляет свою связь с другими элементами структуры и может диффундировать в межслоевой промежуток с последующим выходом из кристалла. Число вершины внутреннего полиэдра уменьшается. Октаэдр преобразуется в гептаэдр. Октаэдрическая сетка искажается, что приводит к гофрировке внешней поверхности тетраэдрической сетки. На рис.2 приведена проекция структуры на координатную плоскость (xy), полученная по результатам термоэлектроннографических исследований.

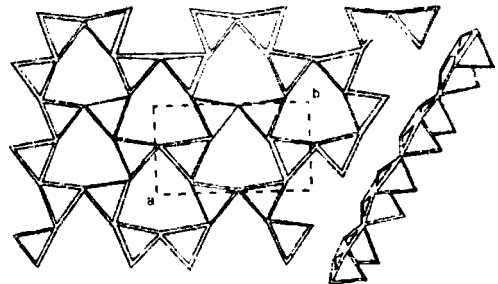


Рис. 2 Гофрировка тетраэдрической сетки. Жирными линиями обозначены приподнятые ребра тетраэдров, двойными линиями показаны ребра октаэдров.

Выполненные исследования показали, что аналогичная гофрировка тетраэдров оснований обнаруживается в слюдах при их обработке лазерным излучением. На рис. 3 приведены примеры гофрировки поверхности слюдяного блока вследствие нарушений в октаэдрической сетке. При выходе молекул воды может произойти уменьшение ребра октаэдра, что приведет к развороту тетраэдров вокруг оси вдоль направлений $[uv_0]$ (рис.3а). Если выход одной из групп OH из октаэдрической сетки, приведет к такому искажению октаэдра, что расстояние между атомами кислорода увеличится, то возникнет разворот, показанный на рис. 3б.

Полностью разрушения в октаэдрическом слое не происходит, так как наряду с цисоктаэдрами в этом слое есть трансоктаэдры, в которых гидроксилы находятся в противоположных вершинах полиэдров. Однако, при дальнейшем увеличении температуры молекулы воды могут образовываться вследствие взаимодействия групп (OH) в трансоктаэдрах. Это приводит к существенном искажению всей октаэдрической сетки и к разрушению кристалла, сопровождающегося возникновением новых кристаллических, и даже аморфизованных фаз [3]. Структурные изменения, происходящие в слюдах при лазерном воздействии практически аналогичны тем, что происходят при обычном нагревании. Изучение проек-

ций электронной плотности на ось z подтверждает вывод, что при лазерном воздействии уменьшается концентрация гидроксильных групп, что согласуется с результатами спектроскопического изучения. Как и при изменениях структуры в условиях нагревания кристаллов, лазерное облучение и сопровождающие его процессы показывают более высокую структурную термостойкость триоктаэдрических слюд по сравнению с диоктаэдрическими. Флогопиты, вследствие выхода межслоевой воды, растрескиваются раньше мусковитов, но разрушение их кристаллических блоков, включающих октаэдрические сетки с двумя, примыкающими к ним тетраэдрическими сетками, вследствие выхода гидроксидов из октаэдрической сетки происходит при более высоких температурах: у мусковита при $T > 850K$, у флогопита при $T > 1000K$ [3,4].

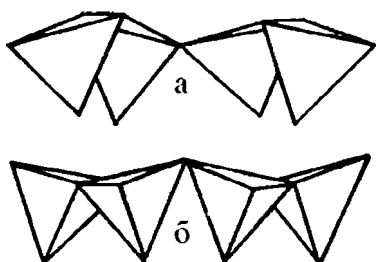


Рис. 3. Типы гофрировки тетраэдрической сетки в слюдах

Заключение

Анализ полученных результатов позволяет утверждать, что поглощение излучения CO_2 -лазера приводит к резонансному возбуждению деформационных колебаний группы атомов $AlOH$. Этот процесс обусловлен локальным нагревом кристаллической решетки. Из двух возможных механизмов разрушения (резонансная диссоциация поглощающих связей или тепловое

разрушение) преобладающим является тепловой механизм.

Одномерные нанобъекты из кристаллов слоистых силикатов используются в качестве природных наномодификаторов полимерных композиционных материалов [6]. Выполненные исследования показали, что среди слюдяных материалов триоктаэдрические разновидности, такие как флогопит и биотит, являются более перспективными по сравнению с диоктаэдрическим мусковитом. Триоктаэдрические слюды, вследствие особенностей их структуры, подвержены гидратации, связанной с внедрением молекул воды в их межслоевые промежутки, в большей степени, чем диоктаэдрические. Поэтому их термическая обработка, приводящая к выходу молекул воды из межслоевых промежутков, приводит к расслоению кристаллов по плоскостям спайности. Это облегчает процесс их диспергирования. В то же время сам слюдяной блок триоктаэдрических слюд более устойчив, чем у диоктаэдрических. Следовательно, наночешуйки флогопитов, биотитов и т.п., отличаются большей поверхностной активностью, что увеличивает их эффективность как модификаторов полимеров композиционных материалов. Работа выполнена в рамках Республиканской программы «НАНОТЕХ».

Список литературы

1. Лиопо В.А., Ковалевская Т.И., Война В.В., Ануфрик С.С. // ЖПС 1989 Т.50. №6 С 986-988.
2. Зубаров И.Г., Миронов А.Б., Михайлов С.И. // Квантовая электроника 1980. Т.7. №9. С.2035-2037.
3. Кузнецова Г.А., Калихман В.М., Лиопо В.А., Мецик М.С., Швецов Б.Н. // Рентгенография минерального сырья Воронеж: Изд. Ворон. ГУ 1979 С. 111-116.
4. Кузнецова Г.А. Рентгенографическое исследование высокотемпературных превращений в слюдах / Автореф. канд. дисс. Иркутск. 1999. 23 с.
5. Лиопо В.А. Вести ГрГУ. 2003. Сер. 2, №2. С.60-68.
6. Полимер-силикатные машиностроительные материалы: физика, химия, технология, применение / ред. проф. В.А.Струк Минск: Технология 2007. – 431 с.

THE STRUCTURE AND IR-SPECTROSCOPY OF MUSCOVITE CRYSTAL AFTER THEIR LASER IRRADIATION

Valery Liopo¹⁾, Galina Kuznetsova²⁾

Grodno State University, 230023 Ozhechshko st. 12 Belarus (8-0152)771092 liopo@grsu.by

²⁾ Irkutsk State University 664000 K.Marx st. 3 Russia (8-107495 3952) 426090

The changes of micas structure after laser irradiation of their crystal are the same as post thermal effects. The first of all the distortion of octahedron takes place and it produces to rotation of tetrahedrons around axis in the $(hk0)$ -planes. The results of IR-spectroscopy and x-ray structure analyses have very good correlations.

ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЩНЫХ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ И ОБЪЕМОМ ПОРИСТЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ (БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ)

А.А. Минько, М.П. Патапович, Ж.И. Булойчик, А.П. Зажогин
Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, 220030,
пр-т Независимости 4, тел. 2095556, e-mail: zajogin_an@mail.ru

Экспериментально, методом атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии (лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектрометр LSS-1, Минск), исследован процесс формирования эрозионной плазмы при воздействии мощных сдвоенных лазерных импульсов на поверхность пористых твердых тел ПТТ, содержащих в объеме различные соединения элементов. Показано, что управлять параметрами плазмохимического процесса выхода элементов из объема ПТТ можно изменяя как плотность падающей энергии лазерного излучения, так и время задержки прихода второго сдвоенного лазерного импульса. Установлено что процессы взаимодействия излучения с поверхностью и объемом ПТТ существенно зависят от метода изменения падающей плотности мощности одиночного импульса. Так при изменении плотности мощности падающего излучения ($\lambda=1064$ нм, длительность одиночного импульса 15 нс) изменением энергии накачки (энергия накачки 11-17 Дж, энергия излучения 15-60 мДж) скорость испарения элементов постепенно возрастает, в то время как при изменении пятна фокусировки наблюдается периодичность, зависящая от энергии падающего излучения. При использовании режима сдвоенных лазерных импульсов (временная задержка между импульсами от 0 до 30 мкс) результирующая картина плазмообразования и формирования спектров еще более усложняется. Обсуждены возможные причины, объясняющие получаемые результаты.

Введение

Экспрессный контроль различных объектов очень важная задача современной аналитической химии, особенно в ее приложениях для охраны окружающей среды, анализа удаленных объектов, биологии, здравоохранения и т. д. [1]. Практически с самого момента появления лазеров они оказались в центре внимания аналитиков как источник высокоэнергетического излучения, при взаимодействии которого с веществом возможно локальное испарение пробы и образование светящейся плазмы. Лазерное излучение можно сфокусировать в любой точке жидкой, газообразной или твердой пробы. В последнем случае это позволяет проводить не только интегральный анализ, но и получать информацию о пространственном распределении химических элементов в пробе. Однако, несмотря на широко ведущиеся разработки лазерных методов анализа, существует значительный разрыв между потребностями в таких методах и существующими реализациями для повседневной практики. Одним из факторов, существенно сдерживающих широкое применение метода, является труднодоступность, а часто и просто отсутствие, твердых образцов сравнения. Требованиям оперативного химико-аналитического контроля объектов растительного и животного происхождения на содержание различных металлов наилучшим образом удовлетворяет лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектральный анализ, отличающийся многоэлементностью, сравнительной простотой подготовки образцов и довольно низкими пределами обнаружения [2].

Состав пара и ионной компоненты плазмы может существенно отличаться от элементного состава образца из-за неодинаковой степени поступления их с поверхности. Эти различия могут возникать на стадиях плавления, кипения, образования капель, диффузии в жидкой фазе и т.д. Использование сдвоенных лазерных импульсов излучения для анализа свежих растительных и биологических объектов приводит к дополнитель-

ным возможностям прикладного использования энергии лазерного излучения. Одной из таких потенциальных возможностей является возможность минерализации пробы первым импульсом, а затем вторым импульсом проведение непосредственно атомно-эмиссионного спектрального анализа. Изучение особенностей поступления химических элементов с поверхности и объема пористых тел может послужить основой для разработки образцов сравнения для анализа указанных объектов.

Основная часть

Большая часть биологических объектов представляют собой пористые тела. Так, к примеру, если разрезать клубень картофеля, свеклы, моркови можно невооруженным глазом различить несколько слоев, состоящих из различных тканей.

Многие вопросы, возникающие при создании оптимальных условий для проведения исследований процессов выхода элементов и одновременного экспресс-анализа удаляемых и остающихся элементов с поверхности могут быть эффективно решены при использовании лазерного многоканального атомно-эмиссионного спектрометра LSS-1. Спектрометр включает в себя в качестве источника возбуждения плазмы двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (до 80 мДж), так и временного сдвига между сдвоенными импульсами (0-100 мкс) излучения. Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц и максимальной энергией излучения каждого из сдвоенных импульсов до 80 мДж на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов ~ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 100 мм. Размер пятна фокусировки примерно 50 мкм. Все эксперименты

проводились в атмосфере воздуха при нормальном атмосферном давлении. Свечение плазмы собиралось с помощью аналогичного конденсора на передние поверхности двух кварцевых волокон диаметром 200 мкм и направлялось на входные щели двух спектрометров типа SDH-1. Регистрация спектра проводилась с помощью ПЗС-линейки TCD 1304 AP (3648 пикселей). Запуск системы регистрации спектра осуществлялась синхронно с приходом второго импульса.

Как видно из приведенных возможностей спектрометра управлять параметрами плазмохимического процесса и эрозией поверхности пористых тел можно, изменяя как плотность падающей энергии лазерного излучения, так и время задержки прихода второго сдвоенного лазерного импульса. В качестве модельных систем нами выбраны беззольные фильтры, как наиболее близко подходящие по своей структуре и поглощательной способности. При проведении экспериментов фильтр наклеивался на поверхность держателя образцов, а затем на поверхность фильтра наносились растворы солей исследуемых элементов. Установлено, что процессы взаимодействия излучения с поверхностью образцов существенно зависят от метода изменения падающей плотности мощности одиночного импульса. Так при изменении плотности мощности падающего излучения ($\lambda=1,064$ нм, длительность одиночного импульса 15 нс) изменением энергии накачки (энергия накачки 10-15 Дж, энергия излучения 20-80 мДж) скорость испарения кальция постепенно возрастает (см. рис. 1). При проведении исследований на фильтры было нанесено по 25 мкл раствора исследуемого элемента с концентрацией 1 %, 10^{-1} %, 10^{-2} % и 10^{-3} %, 10^{-4} %, 10^{-5} % и 10^{-6} %. Следует отметить, что диаметр пятна разрушения при воздействии лазера составил 100 мкм. В результате на одну исследуемую точку при концентрации 10^{-1} % приходится $3 \cdot 10^{-9}$ г исследуемого химического элемента, при концентрации 10^{-2} % — $3 \cdot 10^{-10}$ г и т.д. На рис. 1, в качестве примера, приведены градуировочные графики для определения концентрации кальция по наиболее интенсивной в спектре ионной линии Ca II ($\lambda=393,367$ нм) при временном интервале 10 мкс между сдвоенными импульсами для различных энергий.

При использовании режима сдвоенных лазерных импульсов (временной интервал между сдвоенными импульсами от 0 до 100 мкс) результирующая картина плазмообразования и формирования поверхности еще более усложняется.

При использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, образовавшихся при первом импульсе, вторым импульсом излучения.

Для демонстрации прикладных возможностей метода нами в качестве объекта исследования были взяты пластинка моркови толщиной 1 мм (поперечный срез). На рис. 2 приведены распределения кальция и магния по диаметру среза при двух энергиях воздействующих лазерных импульсов (37 и 45 мДж) при временном интервале между сдвоенными импульсами равным 10 мкс.

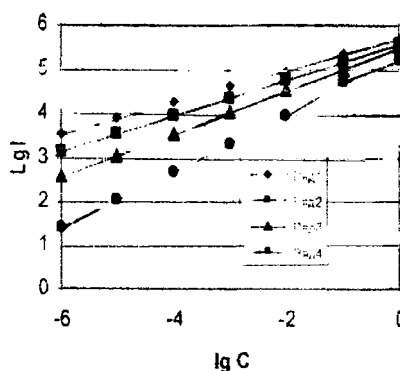


Рис. 1. Градуировочные графики для определения содержания кальция для различных энергий сдвоенных импульсов: ряд 1 – 57 мДж; ряд 2 – 51 мДж; ряд 3 – 45 мДж; ряд 4 – 37 мДж

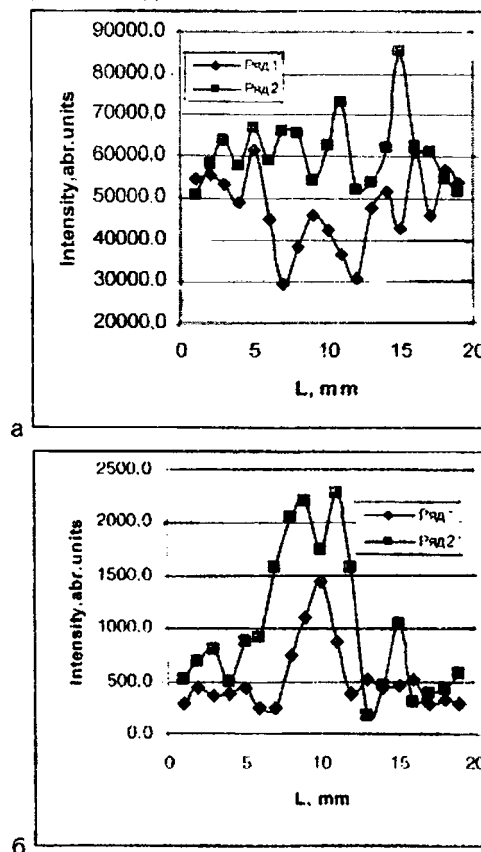


Рис. 2. Зависимость интенсивности линий Ca II ($\lambda=393,367$ нм) (а) и Mg II ($\lambda=279,553$ нм) (б) по диаметру пробы для двух энергий импульсов излучения: ряд 1 – 37 мДж; ряд 2 – 45 мДж.

Полученные результаты можно объяснить на качественном уровне следующим образом.

Вблизи поверхности образцов, содержащих в качестве компонентов легкоплавкие металлы, имеющие относительно низкие температуры кипения Na, Ca, Mg и т.д. пробой эрозионного факела металлических атомарных паров происходит при небольшом превышении интенсивности лазерного излучения значением, необходимым для образования факела.

Общая черта всех моделей, описывающих пробой в аэродисперсных средах – это нагрев и испарение аэрозольных частиц. Большинство из

них рассматривают аэрозольные частицы как фактор, облегчающий пробой за счет развития электронной лавины в продуктах разрушения частиц.

Дополнительными, а может быть и основными в нашем случае, механизмами повышения концентрации элементов в плазме и соответственно уменьшением в поверхности могут быть ударные и тепловые волны, связанные с формированием пробоя в атмосфере, которые будут воздействовать на поверхность образца в некотором месте, что приводит к дополнительному нагреванию при сжатии. Даже при небольшом увеличении температуры (на 50-100 °С) натрий, калий, содержащиеся в большинстве биологических объектов, легко испаряется с поверхности с несколько большей глубиной, чем при воздействии только света.

Заключение

Исследование процессов воздействия сдвоенных лазерных импульсов на поверхность и объем пористых тел, содержащих различные соли элементов, в том числе и биологических объектов, показало, что поступление их существенно

зависит как от энергии сдвоенных лазерных импульсов, так и от междуимпульсного интервала. При анализе биологических объектов последний параметр даже более важен, так как он определяет эффективность пробоподготовки и пробоотбора вещества.

Использование сдвоенных лазерных импульсов излучения для анализа свежих растительных и биологических объектов приводит к дополнительным возможностям прикладного использования энергии лазерного излучения.

Можно использовать эту методику и для обработки поверхности тонких образцов большой площади. Такой режим легко реализуется в спектрометре LSS-1 путем сканирования поверхности, соответствующим выбором скорости его перемещения по координатам X и Y, наложением пятен воздействия друг на друга.

Список литературы

1. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Эмиссионный спектральный анализ объектов биосферы. М. Наука. -1979 – 244 с.
2. Сухов Л.Т.. Лазерный спектральный анализ. Новосибирск. – 1990 – 140 с.

PROCESSES OF INTERACTION BETWEEN HIGH-POWER DOUBLE LASER PULSES AND THE SURFACE OR BULK OF SOLID BODIES (BIOLOGICAL OBJECTS)

A.A. Minko, M.P. Patapovich, J.I. Bulochik, A.P. Zajogin
Belarusian State University, 4 Pr. Nezavisimosti, 2220030 Minsk, Belarus,
phone 2095556, e-mail: zajogin_an@mail.ru

The formation of the erosion plasma due to the effect of high-power double laser pulses ($\lambda=1064$ nm) on the surface of porous solids (PS) containing different compounds of elements within their bulk is studied experimentally by the atomic-emission multichannel spectrometry method using a LSS-1 laser atomic-emission multichannel spectrometer. It is demonstrated that the plasma chemical formation and release of uranium oxides from PS bulk may be controlled by varying both the energy of incident laser radiation and delay time of the second laser pulse. It is found that the processes of interaction between the radiation, surface and bulk of PS are considerably dependent on the method of varying the incident single-pulse power density. By way of example, when the incident radiation power density ($\lambda=1064$ nm, single-pulse width 15 ns) is changed due to variations in the pump energy (pump energy 11-17 J, radiation energy 15-60 mJ), evaporation rate of the elements is gradually increased, whereas for changes in the focal spot size one can observe a periodicity dependent on the incident energy. When using the mode of double laser pulses with the interpulse time interval from 0 to 30 μ s, the resultant pattern of the plasma and spectrum formation becomes more and more complex. The results obtained are thoroughly discussed.

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ГЕТТЕРИРОВАНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ БИПОЛЯРНЫХ ИМС

В.А. Пилипенко, Д.В. Вечер, В.А. Горушко, В.С. Сякерский, Т.В. Петлицкая, В.В. Понарядов
НПО «Интеграл», 220108, Минск, ул. Корженевского, 12
Тел. 2123741, e-mail: office@bms.by

Изложены результаты влияния лазерного геттерирования на электрические параметры биполярных микросхем. Показано, что за счет уменьшения распространения линий скольжения, снижения плотности дислокаций в эпитаксиальной пленке и исключения возникновения проводящих шунтов в области активных и пассивных элементов, удается устранить деградацию электрических параметров ИМС, обеспечивая тем самым увеличение в 2 раза выход годных изделий.

Введение

Технология субмикронных интегральных микросхем (ИМС) предъявляет высокие требования к различным материалам и прежде всего к кремнию. Большую роль при этом играет наличие в нем точечных дефектов и загрязняющих примесей, которые оказывают большое влияние на электрические параметры создаваемых ИМС. Одним из способов очистки кремния от данных дефектов и загрязняющих примесей является геттерирование, которое обеспечивает их диффузию к центрам геттерирования, тем самым уменьшая дефектность в области создания активных и пассивных элементов биполярных ИМС.

Основная часть

Одним из основных моментов, для достижения эффективного геттерирования точечных дефектов и загрязняющих примесей, является выбор места создания геттерирующего слоя в технологическом цикле создания ИМС, т.к. его эффективность во многом определяется температурой, временем и средой проведения высокотемпературной обработки.

Анализ технологического процесса создания биполярных ИМС показал, что оптимальным местом для создания геттерирующего слоя является его формирование перед операцией «разгонка сурьмы», поскольку она проводится в среде кислорода с максимальной температурой. Создание геттерирующего слоя с использованием лазерной обработки, обеспечивает уменьшение коэффициента заполнения площади пластины линиями скольжения и снижение концентрации загрязняющих примесей в объеме кремния.

Для выяснения влияния процесса лазерного геттерирования на электрические параметры и выход годных биполярных схем было проведено его опробование в технологическом цикле создания оперативно-запоминающих ИМС. С целью обеспечения адекватности полученных результатов в каждой партии лазерный геттер создавался на пластинах с нечетными номерами, а пластины с четными служили для сравнения.

Анализ ВАХ транзисторов, располагаемых вне и над областями геттера, показал, что основной причиной брака является высокий коэффициент заполнения линиями скольжения пластин, не прошедших геттерирование, который составляет 0,7-0,8. Это приводит к пониженным пробивным напряжениям между коллектором и эмиттером, а также наличию утечек при проверке данного па-

раметра. Для годных изделий данная величина составляет 6 В при норме ≥ 5 В, в то время как на забракованных приборах, как показано в таблице, она была менее 5 В. Пробивные напряжения коллектор-эмиттер и коллектор база для транзисторов располагаемых над линиями скольжения по сравнению с транзисторами, сформированными над областями, свободными от них меньше, что связано с наличием узкого места в области перехода эмиттер-база.

Таблица. Электрические параметры СБИС, полученных с применением лазерного геттерирования кремниевых пластин

Расположение транзистора	Электрические параметры СБИС						
	$U_{кб},$ В	$U_{кз},$ В	$U_{нз},$ В	$U_{эб},$ В	β_n	β_p	$I_{пит},$ мА
Вне линий скольжения	17	6,0	12	6,0	70	0,9	60,1
Над линиями скольжения	15	4,0	12	5,5	90	0,9	87,5

Анализ ВАХ транзисторов, располагаемых вне и над областями с линиями скольжения показал (рис. 1), что в случае их расположения над линиями скольжения имеет место деградация ВАХ(рис.1б) вплоть до короткого замыкания между эмиттером и коллектором (рис.1в).

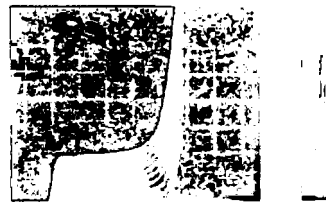


Рис. 1 Вид ВАХ транзистора, располагаемого в не области линий скольжения (а) и над областью их расположения (б, в)

Причиной такой деградации является ускоренная диффузия легирующих или загрязняющих примесей при проведении отжига эмиттера в условиях наличия и распространения линий скольжения. Это связано с ускоренной диффузией по границам дефектов, где коэффициент диффузии сурьмы и фосфора при 1000°C в эпитаксиальных слоях в 10-15 раз выше, чем в объеме кремния.

Существует мнение о том, что число дислокаций, пересекающих активные области ИМС, определяет величины обратных токов, однако годные приборы имеются и в областях сильно развитаго скольжения. Это означает, что не все дефекты, а только их часть проявляют активность и влияют на электрические параметры приборов.

Наличие аномально высокой диффузии в областях со структурными дефектами нередко приводит к уменьшению толщины базы, из-за неравномерного фронта диффузии эмиттерной примеси. Это в свою очередь вызывает появление «горячих точек» в области эмиттера, температура которых на $100-200^{\circ}\text{C}$ выше, а следовательно, к появлению вторичного пробоя, заключающегося в резком уменьшении напряжения между эмиттером и коллектором с одновременным ростом коллекторного тока.

Если транзистор находится достаточно долго (~ 1 мс) в состоянии вторичного пробоя, то происходит плавление металлизации, ее проникновение сквозь базу, что приводит к короткому замыканию в цепях эмиттер-база, эмиттер-коллектор.

Наиболее сложные по своей структуре дефекты образуются при взаимодействии их друг с другом и с примесями. Дислокации могут действовать как центры осаждения загрязняющих примесей, которые всегда присутствуют в кремнии. Это связано с тем, что движение примесей к дислокациям происходит за счет действия имеющегося вокруг них поля напряжений. При этом электрическая активность дислокаций связана с наличием на них примесей, как в форме силицидов металлов, так и самих ионов металлов. Количество примеси на дислокациях зависит от поля деформации дислокации (или другого дефекта), а также типа дислокации, размерного и модульного эффектов взаимодействия атомов примеси и дислокации. В любом случае концентрация точечных дефектов, в частности примесей, в области дислокации будет выше, чем вдали от нее. Если концентрация примеси на дислокациях при термооб-

работке превышает равновесную, то происходит образование преципитатов, которые способны в несколько раз уменьшить пробивное напряжение между коллектором и базой ($U_{кб}$). В некоторых случаях такие шунты могут соединить даже эмиттер с коллектором и переходить в проводящее состояние при напряжении $U_{кб}$ и $U_{кз}$ более 3-5 В. Количество же выделенных примесей растет с температурой и временем термообработки, что приводит к увеличению размеров таких шунтов и уменьшению пробивных напряжений.

Электрическая активность того или иного дефекта зависит от его положения по отношению к активным областям ИМС или от того, пересекает или нет, этот дефект область обеднения. При этом различие в технологических особенностях изготовления ИМС и их функционального назначения будет приводить к тому, что влияние однотипных дефектов в разных приборах будет неодинаковым.

Данный вид брака наблюдался в основном на пластинах, не проходивших геттерирование. В противном случае коэффициент заполнения линиями скольжения составлял 0,24-0,28, что в 2,9 раза меньше, чем на пластинах без геттера. Кроме того, такая обработка обеспечивала значительное уменьшение плотности дислокаций в эпитаксиальной пленке. Все это привело к увеличению выхода годных приборов в 2,0 раза.

ИМС, изготовленные на пластинах прошедших геттерирование, имеют средний ток потребления 60,1 мА в отличие от приборов без геттерирования, где данная величина составляет 87,5 мА. Этот факт обусловлен тем, что на кристаллах, имеющих геттерирующий слой, время жизни неосновных носителей заряда выше, а следовательно, ток потребления меньше.

Заключение

Таким образом, применение лазерного геттерирования в технологии создания биполярных ИМС позволяет, за счет уменьшения распространения линий скольжения, снижения плотности дислокаций в эпитаксиальной пленке и исключения возникновения проводящих шунтов в области активных и пассивных элементов, устранить деградацию электрических параметров приборов и в 2 раза увеличить выход изделий.

INFLUENCE OF LAZER GETTERING ON BIPOLAR IC PARAMETERS

V.A. Pilipenko, D.V. Vecher, V.A. Gorushko, V.S. Syakersky, T.V. Petlitskaya, V.V. Ponaryadov
Research and Production Corporation "Integral", 12, Korzhenevskogo St., Minsk-220108
Tel. 2123741, E-mail: office@bms.by

Presented are the results of the laser gettering on the electric parameters of the Bipolar microcircuits. It is shown, that due to reduction of the slide lines, lowering down density of dislocations in the epitaxial film and exclusion of emergence of the conductive bypasses in the area of the active and passive elements, it is attainable to eliminate degradation of the IC electric parameters, thus ensuring the good yield percentage two timers higher.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАДИАЦИОННОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

А.П. Тютнев ¹⁾, Р.Ш. Иханов ²⁾, В.С. Саенко ¹⁾, Е.Д. Пожидаев ¹⁾

¹⁾ Московский государственный институт электроники и математики
109028, Москва, Трехсвятительский пер., 3. e-mail: apytutnev@yandex.ru

²⁾ Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-исследовательский институт приборов" госкорпорации "Росатом"

140080, Лыткарино Московской обл., промзона Тураево, стр. 8. e-mail: ihsanov_renat@mail.ru

Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований радиационной проводимости полимеров при импульсном и стационарном облучении. Численное моделирование радиационной проводимости полимеров основывалось на обобщенной модели Роуза-Фаулера-Вайсберга, которая учитывает биполярный характер транспорта носителей заряда, генерацию радиационных ловушек в ходе облучения и геминальный характер проводимости на ее начальном этапе. Путем сравнения с экспериментальными данными показано, что модель успешно описывает полевые, дозовые, отжиговые и времяпролетные эффекты.

Введение

В настоящее время для описания и прогнозирования кинетики радиационной электропроводности (РЭ) полимеров активно используется квазизонная модель Роуза-Фаулера-Вайсберга (РФВ) [1]. Модель использует приближение монополярной проводимости, при котором подвижными считаются только носители заряда одного знака. Однако за последнее время экспериментально установлено, что во многих технически важных полимерах реализуется биполярный характер транспорта с близкими значениями подвижности электронов и дырок. Кроме того, модель РФВ основана на классических закономерностях гомогенной кинетики свободных электронов и дырок, образовавшихся при разделении изолированных ионных пар, и полностью игнорирует геминальный механизм проводимости, определяющий радиационную электропроводность на ее ранней стадии. Таким образом, в настоящее время возникла настоятельная необходимость модификации модели Роуза-Фаулера-Вайсберга с целью учета как биполярности электронного транспорта, так и геминального характера процесса радиационной электропроводности на более ранних его стадиях. Кроме того, необходимо учесть возможность анализа дозовых и отжиговых эффектов при произвольном изменении во времени мощности дозы и температуры, что особенно важно при оценке электризации внешних полимерных покрытий космических аппаратов в условиях открытого космического пространства.

Для ряда приложений большое значение приобретают эффекты выноса носителей заряда на электроды (времяпролетные эффекты), которые могут существенно изменить кинетику переходного тока. Как известно, метод времени пролета имеет и самостоятельное научное значение, выступая вместе с методом нестационарной радиационной электропроводности основным инструментом для определения параметров модели РФВ.

Проведение анализа радиационной электропроводности технических полимеров на верхней границе их допустимого температурного диапазона или молекулярно допированных полимеров

даже при комнатной температуре потребовало распространения теории дисперсионного транспорта, лежащего в основе модели РФВ, на случай слабо неравновесного переноса с дисперсионным параметром, большим 0.7.

В связи с вышеизложенным, разработка физико-математической модели, описывающей все стадии процесса радиационной электропроводности с учетом биполярности электронного транспорта и геминального механизма проводимости, объясняющей полевые, дозовые, отжиговые и времяпролетные эффекты в полимерных материалах, широко используемых в атомной и космической технике, представляется нам весьма важной задачей в теоретическом и практическом отношении.

Эффекты биполярности электронного транспорта в радиационной электропроводности полимеров

В настоящей работе предложена система уравнений модели РФВ для биполярного транспорта. Учет биполярности резко усложняет модель и ее аналитическое рассмотрение, поэтому в данной работе для анализа биполярной модели РФВ использовалось численное моделирование [2].

В настоящей работе показано, что учет биполярности транспорта носителей заряда существенно изменяет вид кривых переходного тока по сравнению с ее отсутствием. Кроме того, дозовые и отжиговые эффекты достаточно чувствительны к биполярности транспорта носителей заряда. Как следует из результатов расчетов, проведенных в настоящей работе, в таких радиационно-стойких полимерах как полиэтилентерефталат или полипиромеллитимид увеличение параметра биполярности транспорта резко снижает дозовый эффект и соответственно сокращает времена отжига.

Экспериментальная проверка расчетов отжиговых эффектов в ПЭТФ (полиэтилентерефталат) и ПС (полистирол) по принятой в настоящей работе модели приведена на рис. 1 [3]. Величина ψ определяется как отношение значений удельной радиационной электропроводности в некоторый

момент зондирующего импульса t_s для предварительно облученного и исходного образцов.

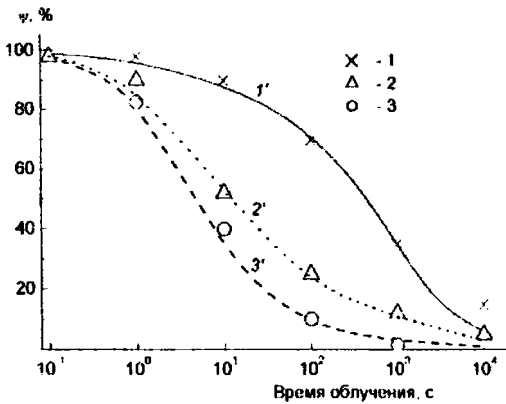


Рис. 1. Отжиговые эффекты в ПЭТФ (2, 3) и ПС (1). Образцы подвергались предварительному облучению (его время отложено на горизонтальной оси) с последующим отжигом 100 с. Зондирующий импульс (в мс указаны длительность и I_s): 1 - (0.3; 0.3), 2 - (0.3; 0.3), 3 - (0.1; 3). Цифры со штриховкой обозначают расчетные кривые, без - соответствующие экспериментальные точки.

Выполненный в настоящей работе явный учет температурной зависимости частотного фактора и дисперсионного параметра позволяет распространить расчеты РЭ с помощью модели РФВ на случай изменяющихся во времени мощности дозы и температуры.

Эффекты геминальности в радиационной электропроводности полимеров

Анализ временных зависимостей вероятности выживания носителей заряда и тока геминальных пар в электрическом поле выполнен нами путем численного решения уравнения Смолуховского с начальными и граничными условиями, соответствующими задаче Онзагера для изолированной ионной пары, в том числе с учетом захвата электрона на ловушки [4].

Нами показано, что практически во всех случаях на кривой тока наблюдаются начальный локальный максимум и локальный минимум при больших временах, близких к временам диссоциации геминальных пар. Подтверждены критерии появления отрицательной кинетики тока (ток поляризации в области локального минимума направлен против приложенного поля).

С использованием вычисленной временной зависимости тока поляризации пары $I(t)$ получена уточненная формула для мгновенной компоненты РЭ γ_F при импульсном облучении:

$$\gamma_F = g_{0F} e^{(\mu_0 \tau_0 \Xi_{rr} + \mu_F \tau_F)}$$

где g_{0F} - скорость объемной генерации геминальных пар; τ_0 - время до захвата электрона на ловушки; μ_0 - подвижность электронов;

μ_F, τ_F - дрейфовое смещение термализующихся электронов в единичном электрическом поле;

$$\Xi_{rr} = \frac{1}{\tau_0} \int_0^t I_{rr}(t) \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) dt \text{ и } I_{rr}(t) - \text{норми-}$$

рованный ток поляризации изолированной ионной пары в отсутствие захвата.

В работе изучено так же влияние дрейфового смещения термализующихся электронов на кинетические характеристики геминальной рекомбинации и РЭ путем численного решения уравнения Смолуховского со сдвинутой сферой начальных разделений электронов. Показано, что эффект дрейфового сдвига проявляется в наибольшей степени в области средних полей с напряженностью $\sim 3 \times 10^7$ В/м. Показано, что зависимость вероятности разделения Ξ_{rr} от температуры является активационной.

Представлен так же приближенный полуколичественный подход для сшивания двух этапов процесса электропроводности: раннего (геминального) и последующего (свободно-зарядового), фигурирующего в модели РФВ. Подход основан на замене реального времени t на приведенное $\tau(t)$, фигурирующее в формуле Хонга-Нюланди для вероятности выживания ионных пар в жидкости как функции времени.

Применение развитого в работе подхода к обработке экспериментальных данных показало хорошее совпадение теории с экспериментом (рис. 2).

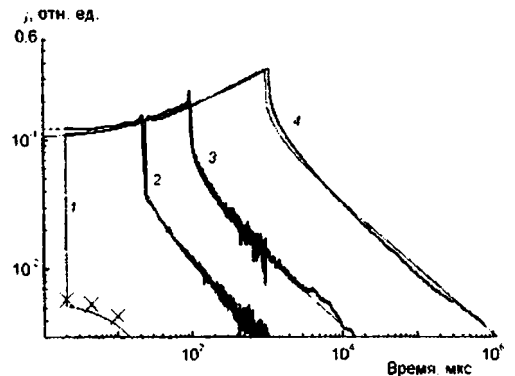


Рис. 2. Сравнение экспериментальных (жирные) и теоретических (тонкие) кривых переходного тока в полиэтилене низкой плотности. Длительность импульса 2 (1), 25 (2), 100 мкс (3) и 1 мс (4). Электрическое поле 4×10^7 В/м.

Времяпролетные эффекты

Теоретическое описание времяпролетных эффектов в РЭ и фотопроводимости полимеров в рамках модели многократного захвата, составляющих неотъемлемую часть модели РФВ, представляет собой начально-краевую задачу для системы интегро-дифференциальных уравнений [5, 6]. В настоящей работе выполнено численное интегрирование этой системы и достигнуто точное описание формы кривых переходного тока для значений так называемого дисперсионного параметра $0.5 \leq \alpha \leq 1.5$ (рис. 3).

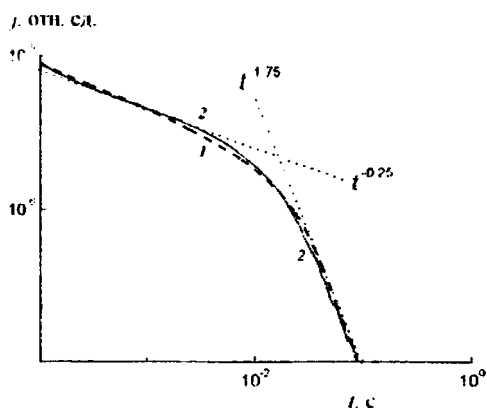


Рис. 3. Сравнение экспериментальных (1) и расчетных (2) данных для образца поликарбоната, допированного 30 масс.% гидразона ДЭШ. Толщина образца 17.5 мкм. электрическое поле 3×10^7 В/м, температура комнатная.

Заключение

В настоящей работе представлена разработанная авторами физико-математическая модель радиационной электропроводности полимеров,

учитывающая геминальный характер проводимости на начальной стадии процесса и свободно-зарядовый биполярный механизм транспорта носителей на последующих стадиях, корректно описывающая полевые, дозовые, отжиговые и времяпролетные эффекты.

Список литературы.

1. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Костюков Н.С. Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений. М.: Наука, 2005.
2. Тютнев А.П., Ихсанов Р.Ш., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 7. С. 1279-1286.
3. Тютнев А.П., Ихсанов Р.Ш., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 2. С. 332-341.
4. Ихсанов Р.Ш., Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Химическая физика. 2008. Т. 27. № 4. С. 79-84.
5. Архипов В.И., Руденко А.И., Андриеш А.М., Иову М.С., Шутов С.Д. Нестационарные инжекционные токи в неупорядоченных твердых телах. Кишинев: Штиинца, 1983.
6. A. P. Tyutnev, V. S. Saenko, E. D. Pozhidaev, R. Sh. Ikhsanov // Journal of Physics: Condensed Matter. 20 (2008) 215219.

NUMERICAL MODELLING OF RADIATION-INDUCED CONDUCTIVITY OF POLYMERS

A.P. Tyutnev¹⁾, R.Sh. Ikhsanov²⁾, V.S. Saenko¹⁾, E.D. Pozhidaev¹⁾

¹⁾ Moscow State Institute of Electronics and Mathematics,

Trekhsvyatitel'skii per. 3, Moscow, 109028 Russia. e-mail: apytutnev@yandex.ru

²⁾ Federal State Unitary Enterprise "Research Institute of Scientific Instruments",

promzona Turaevo 8, Lytkarino, Moscow oblast, 140080 Russia. e-mail: ikhsanov_renat@mail.ru

Nowadays for describing and predicting of radiation-induced conductivity of polymers Rose-Fowler-Vaisberg (RFV) model is widely used. But now there is an insistent need for RFV-model modification for taking into account electron transport bipolarity and geminate character of radiation-induced conductivity process at its early stage. Besides there is a need for taking into account the possibility of analysis the dose and annealing effects during arbitrary variation of dose rate and temperature that is very important for spacecraft outer polymeric coating electrization process calculation. For some applications the so called time-of-flight effects can be very important because they can significantly affect the transient current kinetics.

The generalized Rose-Fowler-Vaisberg model for bipolar transport is presented. It is shown that taking into account the carrier transport bipolarity significantly affects transient current curves in comparison with the monopolar case. Besides the dose and annealing effects are rather sensitive to carrier transport bipolarity.

Currently, the main approach to radiation-chemical reactions in the condensed phase is based on the ion-pair mechanism of radiolysis, according to which the action of ionizing radiation on a substance reduces to the generation of isolated ion pairs in substance volume, interaction between which can be ignored. The space-time evolution of such pairs called geminate has been studied using the Onsager model, which is in turn based on the diffusion-drift approximation for describing the motion of electrons as classical particles that obey the Smoluchowski equation. A program for numerically solving the Smoluchowski equation with a modified initial condition taking into account the drift shift of electrons that experience thermalization in an external electric field was developed. The probability of survival and the polarization current of isolated ion pairs were calculated. Shift effects were shown to be especially strong in the region of medium electric fields on the order of 10^7 V/m and noticeably weaker in both low and high fields. This was related to the proportional relation between the drift shift and electric field applied. The program was used to critically analyze the available experimental data on pulsed photoconductivity of polyacenes.

Theoretical description of the time of flight effects in radiation-induced conductivity of polymers on the base of multiple trapping model is based on the solution of the initial-boundary problem for corresponding system of integral-differential equations. In this work numerical solution of this system is presented and precise description of transient current curves is achieved.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С МАЛОПЛОТНЫМИ ОБЪЕМНО-СТРУКТУРИРОВАННЫМИ СРЕДАМИ

А.А. Фроня, Н.Г. Борисенко, Б.Л. Васин, Ю.А. Меркульев, М.В. Осипов,
В.Н. Пузырев, А.Т. Саакян, А.Н. Стародуб, О.Ф. Якушев
Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва
(119991, г. Москва, Ленинский проспект, 53, nastya708@yandex.ru)

В работе представлены и обсуждаются результаты исследований по взаимодействию лазерного излучения с мало-плотными объемно-структурированными средами из триацетата целлюлозы. Были изучены временные, спектральные, энергетические характеристики как излучения, рассеянного по направлению пучка греющего излучения, так и излучения, рассеянного обратно, получены диаграммы направленности излучения, рассеянного вперед и назад. Проведен анализ перераспределения интенсивности по сечению пучка после прохождения через полимерную микроструктурированную мишень.

Введение

При взаимодействии мощного лазерного излучения с веществом главным вопросом остаётся эффективность передачи лазерной энергии плазме. Процессы рассеяния, протекающие в плазме, приводят к потере части энергии греющего излучения, что влияет на процесс введения энергии лазерного излучения в мишень. По этой причине представляется важной задачей всестороннее исследование процессов рассеяния в лазерной плазме, а именно изучение спектральных, временных, пространственных, энергетических характеристик рассеянного излучения.

Другой важный вопрос, который необходимо решать при взаимодействии мощного лазерного излучения с веществом, является равномерность распределения энергии по поверхности облучаемой мишени, что также влияет на эффективность передачи лазерной энергии плазме. Для выравнивания неоднородностей интенсивности лазерного излучения, приходящего на мишень, предполагается использовать метод динамической плазменной фазовой пластины [1], при котором важна оптическая прозрачность плазменного слоя, что ведёт к необходимости использования малоплотных микроструктурированных объектов.

Изучение физических процессов, происходящих в плазме, которая образуется при взаимодействии лазерного излучения высокой интенсивности ($\sim 10^{14}$ Вт/см²) с пористыми материалами малой плотности ($1 - 100$ мг/см³), представляет большой интерес для целого ряда перспективных фундаментальных научных исследований, таких как лазерный термоядерный синтез (ЛТС), физика высоких плотностей энергии, моделирование в лабораторных условиях астрофизических явлений [2, 3, 4].

В данном докладе представлены и обсуждаются результаты серии экспериментов по изучению характеристик излучения рассеянного плазмой, образуемой при воздействии высокоинтенсивного лазерного излучения на малоплотные микроструктурированные объекты.

Экспериментальная техника

Эксперименты по взаимодействию интенсивного лазерного излучения с веществом проводились на установке «Канал-2» [5]. Исследования проводились при нормальном падении излучения наносекундной длительности (2,5 нс) неодимово-

го лазера (1,06 мкм) с управляемой когерентностью на плоскую мишень. Диагностический комплекс, позволявший определять параметры лазерного излучения и плазмы с временным, спектральным и пространственным разрешением, имел в своем составе следующие каналы:

- канал, предназначенный для исследования спектральных характеристик излучения плазмы в диапазоне 0,4 – 1,1 мкм;
- четырехчастотный поляризационный микроскоп, который позволяет одновременно в одной вспышке регистрировать изображение лазерной плазмы в оптическом диапазоне длин волн 0,4 – 1,1 мкм с пространственным разрешением 12 мкм;
- оптическая система, позволяющая получать информацию о направленности разлёта плазмы и рассеяния лазерного излучения в заданном сечении в широком диапазоне углов регистрации ($\Delta\alpha \sim 90^\circ$) и широком спектральном диапазоне ($\Delta\lambda \sim 0,4 - 1,1$ мкм);
- калориметрическая система для измерения энергетических характеристик плазмы и лазера;
- система рентгеноспектральной диагностики для измерения непрерывного и линейчатого рентгеновского спектров излучения.

В качестве мишеней использовались полимерные аэрогели из триацетат целлюлозы (ТАС) с плотностями, изменяющимися в пределах 2-10 мг/см³, и толщинами 100-1000 мкм. Такой аэрогель представляет собой трехмерную полимерную сетку с микронными или субмикронными ячейками с размерами волокон 50-100 нм [6].

Одной из особенностей экспериментов является то, что при взаимодействии полимерных аэрогелей с лазерным излучением интенсивностью $10^{13}-10^{14}$ Вт/см² происходит их полное разрушение, таким образом отсутствует возможность исследования кратеров в таких мишенях. Плазма, образовавшаяся при таком взаимодействии, существует порядка времени длительности импульса лазерного излучения, т.е. за время лазерного импульса греющего лазерное излучение продолжает взаимодействовать не только с полимерным аэрогелем, но и с плазмой аэрогеля.

Для длины волны греющего излучения $\lambda_0=1,06$ мкм величина критической плотности составляет ~ 3 мг/см³. Таким образом, в экспериментах исследовалось взаимодействие излучения с аэро-

гелями, имеющими как надкритическую, так и подкритическую плотность.

Обсуждение результатов

Составление энергетического баланса при облучении пенных мишеней является важной задачей в подобных экспериментах. При взаимодействии лазерного излучения с аэрогелем часть греющего лазерного излучения проходит через аэрогель и плазму аэрогеля. В экспериментах по облучению аэрогелей проводились измерения энергии греющего излучения, отраженного обратно от мишени и прошедшего через мишень.

Анализ экспериментальных данных по измерению баланса энергии показал, что доля отраженной энергии составляет < 5% от энергии падающего излучения в апертуру фокусирующей линзы для всех типов ТАЦ мишеней. Было обнаружено, что доля энергии, прошедшей через мишень, может достигать 70% от энергии, падающей на мишень. Была выявлена зависимость энергии, прошедшей через мишень (выраженной в долях от величины падающей энергии), от погонной массы мишени (рис. 1), а также от плотности и толщины. Обнаружено, что величина энергии, прошедшей через мишень, уменьшается при увеличении погонной массы, плотности и толщины.

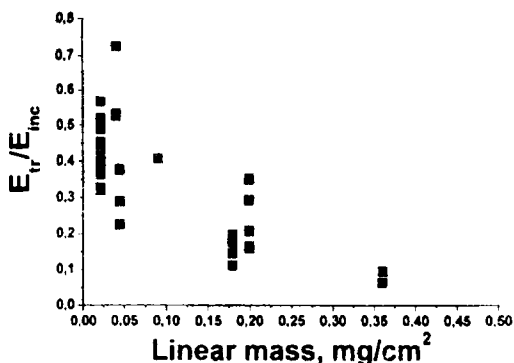


Рис.1 Зависимость энергии, прошедшей через мишень, от погонной массы.

Кроме того, выявлены зависимости электронной температуры от плотности потока мощности на мишени, от толщины мишени и энергии ΔE (рис. 2). Здесь $\Delta E = E_i - E_{bs} - E_{fs+tr}$ и E_i – энергия греющего лазерного излучения, E_{bs} – энергия излучения, рассеянного обратно в апертуру фокусирующей оптики, E_{fs+tr} – энергия излучения, прошедшего через мишень и плазму мишени, и энергия излучения, рассеянного вперёд. Обнаружено, что электронная температура плазмы прямо пропорциональна ΔE .

Изучение распределения рассеянного излучения в пространстве даёт информацию о направлениях, в которых происходит рассеяние, и, соответственно, о том, как распределена рассеянная энергия в пространстве. При изучении обратного рассеяния на основной частоте для ТАЦ мишеней была обнаружена зависимость угла рассеяния излучения от погонной массы мишени. При изменении погонной массы ТАЦ мишеней от 0,09 до 0,36 мг/см² наблюдалось увеличение угла, в котором происходит рассеяние основной части (80-90%) энергии (рис. 3).

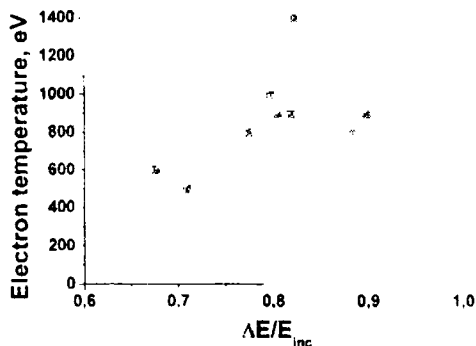


Рис. 2. Зависимость электронной температуры от энергии ΔE

При изучении пространственного распределения излучения, прошедшего вперёд, было обнаружено, что диаграмма направленности излучения на основной частоте фактически соответствует раствору угла падающего пучка и не зависит от параметров мишени (плотность, линейная масса, толщина). Для излучения на частоте второй гармоники обнаружено, что рассеяние происходит диффузно в пространстве.

При исследовании прошедшего через мишень излучения получены картины распределения интенсивности вышеуказанного излучения в ближней зоне. Продемонстрированы изменения в распределении интенсивности лазерного излучения при прохождении через плазму аэрогеля. Сглаживание интенсивности греющего лазерного излучения происходит при определенной корреляции параметров лазерного излучения и парамет-

Directional diagram of backscattering radiation

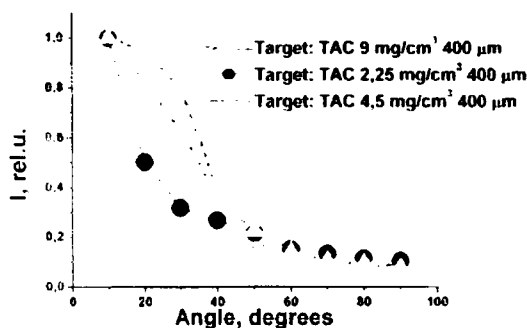


Рис. 3. Диаграмма направленности излучения, рассеянного обратно, на основной частоте

ров малоплотной микроструктурированной мишени. Предполагается, что прохождение лазерного излучения через плазму аэрогеля происходит вследствие нелинейной прозрачности плазменного слоя [7-10].

Получены фотографии областей свечения плазмы на частотах $2\omega_0$, $3/2\omega_0$, $5/2\omega_0$ и ω_0 , на основании которых проведена оценка величины энергии рассеянной плазмой на этих частотах интегрально за всё время свечения. Размеры пятен, полученные при обработке изображений с микроскопа, свидетельствуют о том, что процесс генерации второй гармоники происходит в пространственной области, соответствующей размеру фокального пятна.

Изучение спектрального состава излучения, рассеянного плазмой, показало, что ширина линии рассеянного излучения (как обратно, так и по направлению падающего пучка) увеличивается, а также изменяется положение максимума спектрального распределения вблизи основной частоты ω_0 . Наблюдаемое уширение спектра рассеянного излучения вблизи основной частоты связано с такими вынужденными процессами, как ВРМБ и ВКР. В некоторых экспериментах наблюдалось значительное спектральное уширение вблизи основной частоты вплоть до 200 Å. При изучении спектрального состава также были получены пространственные размеры светящихся областей плазмы. Их размеры фактически соответствуют размеру фокального пятна греющего излучения.

Сложная структура спектров излучения плазмы на основной частоте и частотах гармоник свидетельствует о возбуждении в области электронной плотности $n_e < n_c$ плазменных колебаний, что указывает на существование различных типов нелинейного взаимодействия излучения с плазмой.

Заключение

В заключение выделим основные особенности взаимодействия интенсивного наносекундного лазерного излучения с малоплотными объемно-структурированными средами:

- для аэрогелей характерно увеличение угла рассеяния излучения на основной частоте с увеличением погонной массы;
- с увеличением погонной массы энергия лазерного излучения, прошедшего через мишень уменьшается;
- генерация второй гармоники указывает на формирование областей с критической плотностью в плазме даже для аэрогелей, имеющих подкритическую плотность;
- возможно сглаживание интенсивности лазерного излучения при прохождении через аэрогель.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований гранты №№ 07-02-01148, 07-02-01407

Литература

- [1]. Voronich I.N., Garanin S.G., Derkach V.N., Zaretskii A.I., Kravchenko A.G. et al., "Spatiotemporal smoothing of a laser beam employing a dynamic plasma phase plate", *Quantum Electronics*, 2001, vol.31, p. 370.
- [2]. В.В. Гаврилов, А.Ю. Гольцов, Н.Г. Ковальский, С.Н. Коптяев, А.И. Магунов, Т.А. Пикуз, И.Ю. Скобелев, А.Я. Фаенов. Измерение рентгеноспектральными методами параметров высокотемпературной плазмы в пористых мишенях, облучаемых мощными лазерными импульсами *Квантовая электроника*, 2001, Т. 31, № 12, с. 1071.
- [3]. Koenig et al. Equation of state data experiments for plastic foams using smoothed laser beams. *Phys. Plasmas*, 1999, vol. 6, No. 8, p. 3296.
- [4]. Remington et al. Supernova hydrodynamics experiments on the Nova laser. *Phys. Plasmas*. 1997, vol. 4 No. 5, p. 1994.
- [5]. S.I. Fedotov, L.P. Feoktistov, M.V. Osipov, A.N. Starodub, Lasers for ICF with a Controllable Function of Mutual Coherence of Radiation, *Journal of Russian Laser Research*, 2004, vol. 25, p. 79.
- [6]. Borisenko N.G., Akimova I.V., Gromov A.I., Khalekov A.M., Kondrashov V.N., Limpouch J., Krousky E., Kuba J., Masek K., Merkuliev Yu.A., Nazarov W., Pimenov V.G. Regular 3-D Networks for Controlled Energy Transport Studies in Laser Plasma near Critical Density // *Fusion Science and Technology*. 2006, V. 49, No 4, pp. 676-685.
- [7]. V.A. Mironov. About nonlinear transparency of plane plasma layer. *Izv. Vuzov "Radiofizika"*, 1971, vol. 14, p. 1450.
- [8] A.B. Vladimirovsky, V.P. Silin, A.N. Starodub. Nonlinear transparency of dense plasma layer. *Kratkie soobshcheniya po fizike FIAN*, 1977, No. 7, p. 8.
- [9] A.B. Vladimirovsky, V.P. Silin, A.N. Starodub. Nonlinear penetration of powerful electromagnetic radiation in parametrically absorbing plasma. *Kratkie soobshcheniya po fizike FIAN*, 1977, No. 7, p. 37.
- [10] K. Sauer, L.M. Gorbunov. Nonlinear reflection of strong electromagnetic wave from dense plasma layer. *Sov. Fizika Plazmy*, 1977, vol. 3, p. 1302.

INTERACTION OF LASER RADIATION WITH LOW DENSITY VOLUME-STRUCTURED MEDIA

Anastasiya Fronya, Natalia Borisenko, Boris Vasin, Yuriy Merkuliev, Mikhail Osipov, Victor Puzyrev, Artyom Sahakan, Alexander Starodub, Oleg Yakushev
P.N. Lebedev Physical Institute of RAS, Moscow, Russia

119991, Russia, Moscow, Leninsky prospect, 53, tel. 8(499)132-65-74, nastya708@yandex.ru

The efficiency transmission laser energy to plasma is the important issue at the interaction of powerful laser radiation with matter. Scattering processes occurring in plasma resulting in a loss of the heating energy radiation that affects the process of introducing energy laser radiation in the target. For this reason the important task is a comprehensive study of the scattering processes in laser plasma, in particular the study of spectral, temporal, spatial and energy characteristics of scattered radiation.

Uniformity of energy distribution on the irradiated target surface, which affects the efficiency transmission laser energy to plasma, is another important question needed a solving. It is supposed to use the method of a dynamic plasma phase plate [1] for smoothing spatial intensity distribution of radiation heating the target. The optical transparent of plasma layer is important for method of a dynamic plasma phase plate, that result in the necessity of using the low density microstructural media.

Experimental results obtained with "Kanal-2" [2] facility under the study of radiation characteristics scattered by plasma, created at the interaction of powerful laser pulse with the low density microstructure media are presented and discussed in the report. The spectral, energy characteristics of the radiation scattering in the direction of heating radiation beam and the backscattering radiation have been studied. The directional diagrams of forward and backscattering radiation have been demonstrated. Analysis of intensity redistribution on the beam cross-section after passing through a polymer microstructure target was carried out. Some typical features have been revealed for aerogel:

- increasing the angle of scattering radiation on fundamental frequency with increasing the linear mass;
- with increasing the linear mass the energy of the laser radiation, transited through the aerogel, decreases;
- the intensity smoothing after passing through a polymer aerogel takes place.

The second harmonic generation also indicates the formation of the critical density regions in plasma even for the target of the under critical density. Intricate structure of plasma radiation spectra on the fundamental frequency and the harmonic frequencies indicate the plasma oscillation excitation in the area of electron density $n_e < n_c$, that points out the existence of different types of nonlinear processes under laser-matter interaction.

ЛОКАЛЬНЫЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ МОДЫ КОМПЛЕКСОВ СОБСТВЕННОГО МЕЖДОУЗЕЛЬНОГО АТОМА С КИСЛОРОДОМ В ГЕРМАНИИ

Л.И. Хируненко^а, Ю.В. Помозов^а, М.Г. Соснин^а, Л.И. Мури^б, В.В. Литвинов^с, В.П. Маркевич^б

^а Институт физики НАН Украины, 03028 Киев, Украина

^б Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, 220072 Минск, Беларусь

^с Белгосуниверситет, пр. Независимости 4, 220050 Минск, Беларусь

Исследовалось взаимодействие собственных междоузельных атомов (I) с междоузельным кислородом в кристаллах Ge. Собственные междоузельные атомы создавались в обогащенных кислородом кристаллах Ge путем облучения быстрыми электронами при 80 К и образуемые комплексы изучались методом инфракрасной колебательной спектроскопии. Аргументировано, что две полосы поглощения при 674 см⁻¹ и 602 см⁻¹ которые формировались при отжиге облученных кристаллов Ge:O в температурной области 180-220 К связаны с комплексами IO, в то время как другая пара полос при 713 и 803 см⁻¹ приписана комплексам I₂O.

Введение

Информация о собственных междоузельных атомах (I) в Ge весьма ограничена. Считается, что в кристаллах Ge p-типа [1, 2] собственные междоузельные атомы становятся подвижными в районе 200 К и энергия активации их диффузии составляет около 0.6 эВ [1]. Недавние исследования методом DLTS процессов трансформации дефектов при изохронном отжиге облученных электронами кислородосодержащих кристаллов Ge указывают на формирование при T > 50 °C электрически активных комплексов из собственных междоузельных атомов Ge и кислорода (I-O_n) [3]. В настоящей работе предпринята попытка обнаружения комплексов, включающих в свой состав собственные междоузельные атомы и кислород, методом инфракрасной (ИК) Фурье-спектроскопии.

Методика эксперимента

Исследовались образцы из кристалла германия n-типа, выращенного по методу Чохральского в атмосфере, содержащей пары воды. Концентрация междоузельных атомов кислорода (O_i) в образцах, определенная методом ИК поглощения [4], была равной 2.5 × 10¹⁷ см⁻³. Образцы облучались электронами с энергией 5 МэВ при температуре жидкого азота дозой 9 × 10¹⁷ см⁻². Спектры поглощения регистрировались с помощью инфракрасного Фурье-спектрометра Bruker-IFS 113v при 10 К со спектральным разрешением 0.5 см⁻¹. Изохронный отжиг облученных образцов проводился в измерительном криостате в интервале температур 80-360 К с шагом 5-10 К. Время отжига 20 мин.

Результаты и обсуждение

В спектрах облученных образцов (до отжига) наблюдались полосы предвестников А-центра (комплексов вакансии – атом кислорода в одном из ближайших междоузельных положений), расположенные при 718.8, 735.8, 739.1, 744.6 и 757.4 см⁻¹, и полоса дивакансий при 4095.9 см⁻¹. Изохронный отжиг в интервале температур 80-190 К приводил к трансформации предвестников в стабильные комплексы VO, о чем свидетельствовало появление полосы поглощения при 621 см⁻¹. В

этой же области температур наблюдается практически полное исчезновение полосы при 4095.9 см⁻¹. Эти результаты хорошо согласуются с данными, приведенными ранее в работах [5, 6]. После отжига при температурах выше 180 К в спектрах появляется несколько новых полос (рис. 1), о которых ранее в литературе не сообщалось.

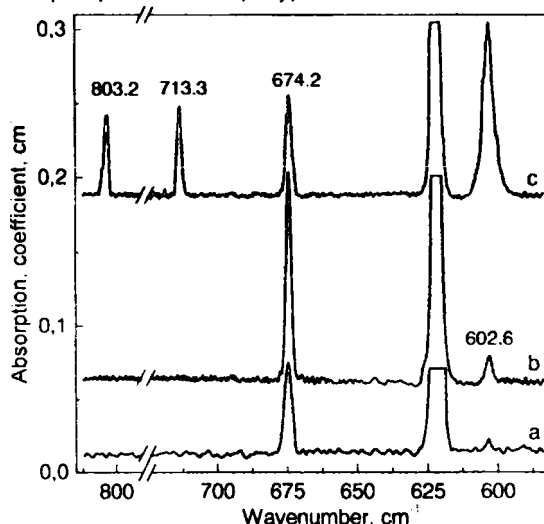


Рис.1 Фрагменты спектров поглощения, измеренные при 10 К, для образца Ge, облученного при 80 К, после изохронного отжига до температур: а – 200 К, б – 220 К, с – 273 К.

Так при T_{отж} = 180 К появляется линия при 674 см⁻¹ и ее интенсивность растет с повышением температуры отжига. При T_{отж} = 190 К наблюдается появление линии при 602.6 см⁻¹. Интенсивность линии при 674 см⁻¹ резко падает после отжига в интервале температур 220-230 К, при этом одновременно растет интенсивность полосы при 602.6 см⁻¹. Кроме того, две новые линии при 713.3 и 803.2 см⁻¹ появляются и растут в интенсивности после отжига при T_{отж} ≥ 220 К. Поведение всех вышеуказанных линий показано на рис. 2.

Необходимо отметить, что в процессе изохронного отжига в интервале температур 180-270 К не наблюдалось заметных изменений интенсивности полос, обусловленных А-центрами. Данный факт свидетельствует о том, что новые

линии связаны с междоузельными дефектами. В соответствии с предыдущими данными [1,2] можно предполагать, что при температурах выше 180 К собственные междоузельные атомы становятся подвижными и взаимодействуют с междоузельными атомами кислорода, присутствующими в высокой концентрации в исследуемых кристаллах.

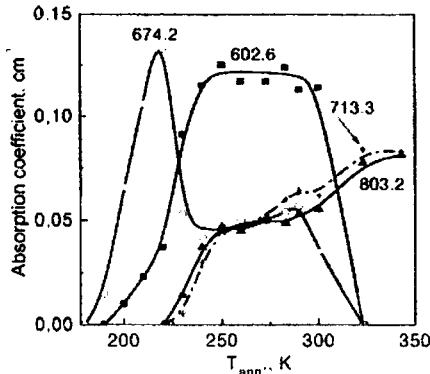


Рис.2. Изменение интенсивности полос поглощения в процессе 20-минутного изохронного отжига.

Вероятнее всего, полосы при 674 и 602 см⁻¹ обусловлены двумя различными конфигурациями комплекса IO. В пользу такой идентификации полос при 674 и 602 см⁻¹ свидетельствуют следующие факты. Обе полосы появляются и исчезают в одних тех же интервалах температур. Существенное и резкое снижение интенсивности полосы при 674 см⁻¹ в области 220-240 К сопровождается соответствующим ростом полосы при 602 см⁻¹. Очевидно, что первым этапом взаимодействия собственного междоузельного атома с кислородом является конфигурация с двухвалентным атомом кислорода, т.е. конфигурация, в которой атом O_i занимает свое обычное «мостиковое» положение, а атом I находится в одном из ближайших междоузельных положений (действует как фактор возмущения на O_i). На втором этапе атомы O_i и I могут образовывать прямые связи и атомы O_i (часть из них) становятся трехвалентными, т.е. образуют связи с тремя атомами германия. Последнее позволяет объяснить очень большую (4,3 см⁻¹) полуширину полосы при 602 см⁻¹. В процессе перестройки из конфигурации

А в конфигурацию Б возможна частичная диссоциация комплексов IO_i и в случае их высокой концентрации возможен «самозахват» части подвижных атомов I с формированием новых центров I₂O_i (I + IO_i → I₂O_i), которые обуславливают полосы при 713 и 803 см⁻¹ (см. рис. 1 и 2). Нельзя исключать, что формирование центров I₂O_i при T ≥ 230 К имеет место и в результате миграции и захвата собственных димеров (I₂) примесными атомами кислорода, т.е. согласно реакции I₂ + O_i → I₂O_i. Известно, что такой механизм образования центров I₂O_i реализуется в кремнии [7].

Заключение

Показано, что комплексы IO_i обуславливают полосы поглощения при 674 и 602 см⁻¹, а комплексы I₂O_i – полосы при 713 и 803 см⁻¹. Предполагается, что формирование комплексов I₂O_i может происходить как в результате последовательного захвата двух атомов I, так и в результате прямого захвата атомами кислорода собственных димеров I₂, подвижных в Ge при T > 230 К.

Работа поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (проекты № Ф08МС-044 и № Ф09К-023) и Украинским фондом фундаментальных исследований (проект № Ф29.1/004).

Список литературы

1. Haesslein H., Sielemann R., Christian Z. Phys. Rev. Lett. – 1998. – V. 80, N12. – P. 2626-2629.
2. Carvalho A., Jones R., Janke C., Goss J. P., Bridson P.R., Coutinho J., Oberg S. Phys. Rev. Lett. – 2007. – V. 99, N17. – P. 175502(1-4).
3. Markevich V.P., Peaker A.R., Markevich A.V., Litvinov V.V., Murin L.I., Emtsev V.V. Mater. Science and Semiconductor Processing. – 2006. – Vol. 9, N 4-5. – P. 613-618.
4. Litvinov V.V., Svensson B.G., Murin L.I., Lindstrom J.L., Markevich V.P., Peaker A.R. Journal of Applied Physics. – 2006. – Vol. 100, N3. – P. 033525-(1-5).
5. Whan R.E. Phys. Rev. – 1965. – Vol. 140, N2A. – P. A690-A698.
6. Morrison S.R., Newman R.C. J. Phys. C: Solid State Phys. – 1973. – V. 6, N 11. – P. 1981-1988.
7. Davies G., Hayama S., Murin L., Krause-Rehberg R., Bondarenko V., Sengupta A., Davia C., Karpenko A. Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73, N 16. – P.165202 (1-10).

LOCAL VIBRATIONAL MODES OF COMPLEXES OF SELF-INTERSTITIALS WITH OXYGEN ATOMS IN GERMANIUM

L.I. Khirunenکو^a, Yu.V. Pomoov^a, M.G. Sosnin^a, L.I. Murin^b, V.V. Litvinov^c, V.P. Markevich^b

^a Institute of Physics, Kiev.03028, Ukraine

^b Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, Minsk 220072, Belarus

^c Belarusian State University, Minsk, Belarus; aif-minsk@ibb.by

Interactions of germanium self-interstitials (I) with interstitial oxygen atoms in Ge crystals have been studied. Self-interstitials were created in oxygen-rich Ge crystals by irradiation with MeV electrons at 80 K and IO-related complexes were studied by means of infrared absorption spectroscopy. It is argued that two absorption lines at 674 cm⁻¹ and 602 cm⁻¹ which develop upon annealing of irradiated Ge:O crystals in the temperature range 180-220 K are related to IO complexes, while another set of bands at 713 and 803 cm⁻¹ are related to I₂O.

STRUCTURE MODIFICATION OF YTTRIUM IRON GARNETS UNDER THE INFLUENCE OF A LASER IRRADIATION

V.E. Koronovskyy

Department of Radiophysics, Taras Shevchenko Kiev National University, 2
Prospekt Glushkova Street, 03127 Kiev, Ukraine,
koron@univ.kiev.ua

Magnetolectric properties of yttrium iron garnets have been investigated by using of the high-sensitive optical polarimetry method - electromagneto-optical effect. We have found out, that irradiation of yttrium iron garnet films by powerful laser impulse leads to essential increase of the electromagneto-optical effect value that can be a result of removal, in them, of local mechanical strain or nonuniform pressure.

Introduction

As we know, the link between magnetic and electric properties in materials expressed by the magneto-electric effect (MEE) – induction of a magnetization by an electric field and of a polarization by a magnetic field. The existence of the MEE in crystals of Cr_2O_3 was predicted by Dzyaloshinskii [1], and Astrov [2] was the first to show experimentally MEE by measuring the electric field induced magnetization \mathbf{M} .

There are yttrium iron garnets (YIG) among many materials in which the MEE induced by the E field or by the H field were observed experimentally. Ferrite garnets are well known as ferrimagnets to have a electromagneto-optical response [3]. For this reason, they have found widespread use as optical isolators, spatial light modulators and optical switchers. High Faraday rotation seems to be a property of most garnets, particularly rare earth iron garnets. The iron garnet is so useful as an isolator in the near infrared because of its nearly zero absorption (α as low as $0,03 \text{ cm}^{-1}$) from $\lambda=1200 \text{ nm}$ to 5000 nm in some cases.^{2,3} In spite of their successful applications, relatively few studies have been directed towards the understanding of the magneto-electric (electromagneto-optical) properties of iron garnets themselves. Of particular interest here is the behaviour and optimization of the Faraday rotation changes in external electric fields for YIG films.

The effect of light polarization plane rotation in crystals induced by the electric field \mathbf{E} termed by authors [3] as the electromagneto-optical (EMO) effect. EMO effect is one of the methods for the magnetolectric phenomena investigation in YIG films and deals with the registration of the changes of light polarization plane Faraday rotation under action of \mathbf{E} field applied to the film. EMO effect can be interesting from the applied point of view as a basis for creation of optical devices with two-channel management, on electric and magnetic fields.

Experimental details

Earlier it has been shown by us [4] that EMO effect is a high-sensitivity method for registration of changes in structure of magnetolectric materials under influence of external factors (external mechanical strain). In this paper, we report the results of some experimental investigations of the influence of powerful laser irradiation on character of EMO dependences (electric-field and magnetic-field dependences) in YIG films. Such statement of experiment is caused by the fact that YIG films grown on

mismatched substrates can be strained, and this strain may influence to magneto-electric properties of the films.

For irradiation of the YIG film it was used pulse neodim laser ($\lambda=1,06 \mu\text{m}$, $\tau=2 \text{ milliseconds}$, the energy density in an impulse changes in the range from 0 to 50 J/cm^2), i.e. irradiation in the range of a transparency for YIG was used. The small area of sample ($\varnothing \approx 3 \text{ mm}$) was irradiated. The irradiation of the investigated sample was spent from YIG film party. The experimental installation is composed of a high-sensitive laser polarimeter described in Ref. 5. The heart of the experimental method is the registration of the electric-field-induced changes of the Faraday rotation in crystal – α_{EMO} (EMO effect). A He-Ne laser ($\lambda=0.63 \mu\text{m}$) was used as a probing beam in the experiment. We investigated unilateral YIG film that was deposited on the $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ substrates with a thickness of about $600 \mu\text{m}$. Thickness of the film was $12 \mu\text{m}$ range. The domain magnetisation of YIG film was normal to the film plane. An alternating voltage U_{ω} , with the frequency ω from 50 Hz to 1200 Hz and the amplitude up to 3 kV , was applied to the sample. The measurements have been fulfilled on small areas of samples (laser probing $\varnothing \approx 1 \text{ mm}$). Such a scheme made it possible to carry out the measurements of a rotation angle of light polarization plane under magnetic \mathbf{H} field as well as its changes, α_{EMO} , caused by the influence of \mathbf{E} field on the sample. Experiments were carried out at room temperature in geometry $\mathbf{E} \parallel \mathbf{k}$, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{k}$ (in longitudinal geometry), where \mathbf{E} is an electric field, \mathbf{H} is a magnetic field and \mathbf{k} - a light wave vector. The researches was carried out simultaneously at the basic ω and doubled 2ω frequencies of the variable electric field.

We used high sensitivity of our experimental method to changes in structural characteristics of yttrium iron garnet films and powerful laser irradiation is considered as a means of purposeful updating of physical characteristics of the research object.

Results

We did not observe essential changes in the magnetic dependences of EMO effect when the YIG film was irradiated by laser impulse with density of energy 10 J/cm^2 . The rotation of light polarization plane α_{EMO} under the influence of an external low-frequency \mathbf{E} field in the investigated film became apparent in different ways only in the presence of magnetic field \mathbf{H} . In the magnetic field region $0-65 \text{ Oe}$, the EMO value $\alpha_{\text{EMO}} \sim 0$. At $H \sim 125 \text{ Oe}$, the

maximum of EMO effect registered and then the EMO effect sharply drops to zero value. EMO signal does not change with the further increase of magnetic field when directions of \mathbf{H} and \mathbf{M} (magnetization) coincide (in the area of our experimental exploration by laser beam). Thus the results of the experiment show that the external electric field contributes to the magneto-optical Faraday effect in the YIG film, at least in the investigated areas of the film. It is important that \mathbf{E} field does not change the magnetization value of a film that mainly defines the rotation of light polarization plane (EMO signal is absent for a monodomain state of the YIG film when magnetic field $H > 150$ Oe).

However, changes of α_{EMO} value were registered when the value of impulse was 45 J/cm^2 . Thus the EMO effect value in a maximum (on given site of the film) has exceeded strongly the value of α_{EMO} registered before an irradiation. The obtained results are presented on Fig. 1 where the magnetic-field dependences of α_{EMO} are shown.

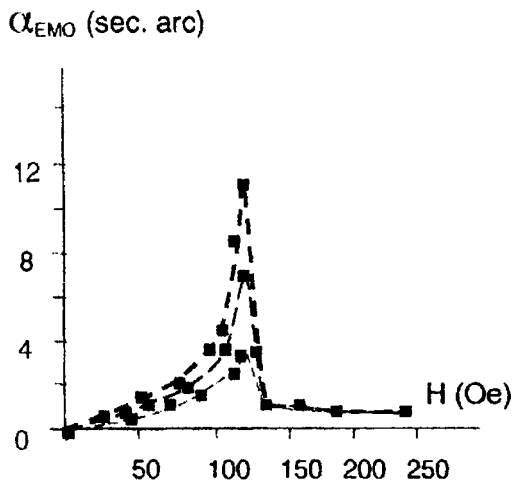


Fig. 1. The magnetic-field dependences of the EMO effect measured in the irradiated by laser impulse YIG film.

dences of α_{EMO} are shown.

In our opinion, such change of α_{EMO} in YIG film, at an irradiation by powerful laser impulse (Fig. 1), has the following explanation. As it is known, the centrosymmetrical cubic crystal structure is characteristic for YIG single crystals and square-law on \mathbf{E} field EMO effect is characteristic only for centrosymmetric crystals [6]. However, YIG films grown on mismatched substrates can be strained because of lattice strain between the film and the substrate basically. Furthermore, for basic parameters of YIG films influence essentially: a transitive layer a film-substrate and a film blanket (on border a film-air). Thus, at formation of thin epitaxial YIG films, micro- and macropressure deformations arise and on the film volume, there can be local sites or thin layers where

centrosymmetric structure is broken. Thermal influence on a thin blanket of YIG film by means of an irradiation a powerful laser impulse leads to changes in real structure of the film. The laser influence can remove local mechanical strain and as result, occurs the integrated improvement of the film blanket structure because of relaxation of micropressure. Besides, the irradiation of the sample occurred not from a substrate side, and from a film side. In this case being partially absorbed in substrate volume (basically on imperfections of structure), laser radiation warms up contact area (a transitive layer from YIG film to substrate) of the sample. Such variant of an irradiation supposes also thermal influence to transitive layer between YIG film and substrate.

Thus, the increase of α_{EMO} value at the irradiated sites of the film (Figure 1) testifies about changing in structure of the sample as reaction to removal of local mechanical strain (nonuniform pressure) in centrosymmetrical crystal structure of YIG.

After an irradiation of the sample by powerful laser impulse with density of energy 45 J/cm^2 , we measured EMO effect on different sites of the film in vicinities of a site of an irradiation. In this case α_{EMO} in maximum is changed in different sites of the sample, but not considerable, remaining more in value, than registered before an irradiation. It also testifies to considerable changes of integrated structure of a YIG film blanket because of a relaxation of micropressure in film.

Conclusions

Thus, the basic result of our work is the experimental detection of the influence of the laser irradiation on the character of EMO manifestations in epitaxial films of yttrium iron garnet grown on $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ substrates. Our experiments show that the irradiation of epitaxial YIG film by powerful laser impulse removes in them local mechanical strain or nonuniform pressure that leads to essential increase of EMO effect value. Laser irradiation is considered as a means of updating of physical characteristics of thin-film materials which use in designing of magneto-electric devices.

References

1. Dzyaloshinskii I. E. // Sov. Phys.-JETP. - 1959. - V.10. - P.628.
2. Astrov D.N. // Sov. Phys.-JETP. - 1960. - V.11. - P.708.
3. Krichevstov B. B., Pisarev R. V. and Selitskij A. G. // JETP Lett. - 1985. - V. 41. - P. 317.
4. Koronovskyy V.E. // Phys. Status Soli (a). - 2006. - V.203(8). - P.2007.
5. Koronovskyy V. E., Ryabchenko S. M. and Kovalenko V. F. // Phys. Rev. B. - 2005. - V.71. - P.172402.
6. Rado G.T., Folen V. J. // Phys. Rev. Lett. - 1961. - V.7. - P.310.

ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ В ИМПЛАНТИРОВАННЫХ СЛОЯХ КРЕМНИЯ И КАЧЕСТВО СФОРМИРОВАННЫХ НА НИХ СЛОЕВ SiO_2

А.И. Белоус¹⁾, Ю.Б. Васильев¹⁾, В.Б. Оджаяев²⁾, В.И. Плебанович¹⁾,
П.К. Садовский²⁾, А.Р. Челядинский²⁾

¹⁾ НПО "Интеграл", ул. Корженевского, 12. 220108 Минск

²⁾ Белорусский государственный университет, пр. Ф. Скорины, 4. 220050 Минск

Исследованы радиационные дефекты и остаточные протяженные нарушения в кремнии, имплантированном ионами III (бор) и V (P, As, Sb) группы. Установлена корреляция между уровнем дефектности имплантированных слоев кремния и качеством диэлектрических слоев SiO_2 на них. Определены температуры термообработок имплантированных слоев кремния ионами III и V групп, обеспечивающие удовлетворительное качество выращиваемых на них слоев SiO_2 .

Введение

Качество диэлектрических слоев SiO_2 зависит от кристаллического совершенства кремния, на котором они формируются. Нарушения периодичности потенциала решетки кристалла ведет к возникновению неоднородностей в окисле. С целью выбора оптимальных режимов формирования слоев канала, стока и истока, создаваемых ионной имплантацией в кремний примесей III и V группы и обеспечивающих получение высококачественных диэлектрических слоев SiO_2 , были исследованы дефекты структуры в слоях кремния, имплантированных ионами B, P, As, Sb.

Методика эксперимента

Дефекты исследовались непосредственно в имплантированных слоях методом рентгеноструктурного анализа в режиме двухкристалльного спектрометра. Исследовались также имплантированные слои кремния после термообработок при различных температурах и средах (инертной и окисляющей) методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Выполнены электрофизические исследования ионно-легированных слоев кремния, определена электрическая активация внедренных примесей III и V группы, термообработанных при различных температурах в инертной (азот) и в окисляющей среде. Выполнены исследования параметров диэлектрических слоев SiO_2 (накопленный заряд электрического пробоя), выращенных на имплантированных слоях кремния p- и r-типа проводимости. Постимплантационная термообработка имплантированных структур кремния проводилась при температуре 850 °С. Определение концентрации парамагнитных центров проводилось на спектрометре "Varian E112".

Результаты и обсуждение

Результаты исследований пробоя слоев SiO_2 , выращенных на слоях кремния, имплантированного ионами B^+ и P^+ , представлены на таблице 1. Толщина окисла во всех случаях составляла 7,0-7,7 нм.

Из полученных результатов следует, что время наработки до пробоя слоев SiO_2 , выращенных на слоях кремния, ионно-легированных бором, существенно меньше (в 6-20 раз), чем в случае слоев p-типа проводимости. Эти результаты можно связать с дефектностью ионно-легирован-

ных слоев кремния. В связи с этим были исследованы радиационные дефекты в кремнии, имплантированном различными ионами, в процессе изохронного отжига. На рис. 1 показаны кривые восстановления периода решетки кремния, имплантированного ионами P^+ (кривая 1) в процессе изохронного отжига.

Таблица 1 – Режимы окисления кремния и параметры окисного слоя на кремнии p- и r- типа проводимости

№ образца, легир. примесь слоя	Режим окисления	$Q_{\text{вд}}$ при $T=20^\circ\text{C}$, Кл/см ²
№1, В, 300 мкКл.см-2, 30 кэВ	$T=850^\circ\text{C}$ $450\text{N}_2+450\text{O}_2$	0.007 – 0.241
№2, В, 300 мкКл.см-2, 30 кэВ	$T=800^\circ\text{C}$ $800\text{H}_2+250\text{O}_2$	0.007 – 0.981
№3, В, 300 мкКл.см-2, 30 кэВ	$T=800^\circ\text{C}$ $800\text{H}_2+250\text{O}_2$	0.205 – 0.560
№4, Р, 50 мкК.см-2, 60 кэВ	$T=900^\circ\text{C}$ $900\text{N}_2+100\text{O}_2$	2.981 – 5.231
№5, Р, 50 мкК.см-2, 60 кэВ	$T=900^\circ\text{C}$ $900\text{N}_2+100\text{O}_2$	2.121 – 6.121

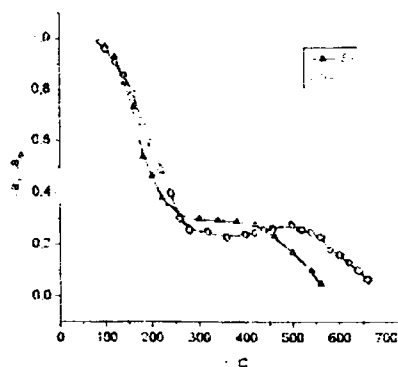


Рис. 1. Восстановление периода решетки в кремнии, имплантированном ионами фосфора и кремния в процессе изохронного отжига. Энергия ионов 200 кэВ. Дозы ионов $1 \cdot 10^{11}$ см⁻²

Для сравнения на этом рисунке приведена кривая 2 восстановления периода решетки в кремнии, имплантированном ионами Si^+ . В результате имплантации ионов образующиеся радиационные дефекты приводят к увеличению периода решетки кремния. В процессе термообработки радиационные дефекты отжигаются и период решетки кремния восстанавливается. Для обеих кривых характерны две стадии отжига: 1-ая

стадия лежит в пределах от 100°C до 280°C. Вторая стадия восстановления периода решетки кремния, имплантированного ионами Si, лежит в интервале 380-600°C. В случае ионов P⁺ вторая стадия затягивается до 700°C. На первой стадии (100-280°C) отжигаются преимущественно дивакансии. На второй стадии отжигаются многовакансионные комплексы, например пятивакансионные (Si-P1-центры). В кремнии, имплантированном ионами P⁺, в состав сложных комплексов входят атомы фосфора. Температура отжига этих комплексов выше, чем собственных. Помимо этих дефектов в имплантированном кремнии в измеримых концентрациях с дивакансиями создаются два типа устойчивых междоузельных комплексов: Si-P6 и Si-B3 в положительном зарядовом состоянии; эти дефекты в нейтральном зарядовом состоянии – Si-A5- и Si-O2 – парамагнитные центры.

На рис.2 показаны кривые восстановления периода решетки кремния, имплантированного ионами бора различными дозами, в процессе изохронного отжига. Для кремния, имплантированного ионами B⁺, характерна высокотемпературная стадия отжига 700-900°C. В состав дефектов, отвечающих за эту высокотемпературную стадию отжига, входят атомы бора. Концентрация этих дефектов $N_{\text{деф}}$ сверхлинейно ($N_{\text{деф}} \sim \Phi^2$) растет с дозой ионов бора Φ .

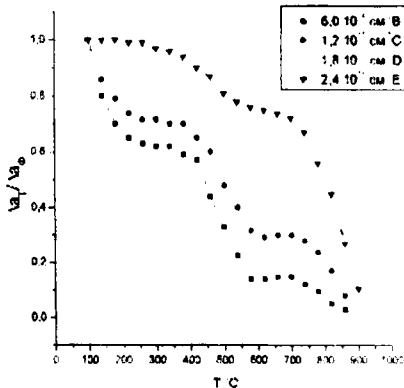


Рис.2. Восстановления периода решетки кремния, облученного ионами бора

В кремнии при имплантации тяжелых ионов мышьяка и сурьмы при дозах менее 10^{15} см⁻² слои являются аморфными. Их рекристаллизация происходит при температурах 600 °C. Однако на "хвостах" распределения энергии ионов на упругие взаимодействия при имплантации вводятся точечные радиационные дефекты и области их скопления. Эти дефекты могут участвовать в образовании остаточных протяженных нарушений (дислокационные петли, дефекты упаковки), воздействовать на электрическую активацию и диффузию внедренных примесей. В образовании радиационных дефектов могут участвовать легирующие примеси. Для изучения этих дефектов пластины кремния были имплантированы мышьяком или сурьмой, затем отожжены для рекристаллизации аморфного слоя и затем облучены для введения радиационных дефектов ионами

Si⁺. Кривые отжига дефектов в этих слоях показаны на рис.3.

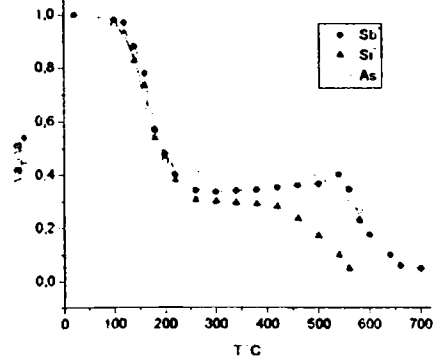


Рис.3. Кривые восстановления периода решетки в процессе изохронного отжига в кремнии, легированном Sb и As и облученном ионами Si

Восстановление периода решетки протекает на двух стадиях, как и в случае ионов P⁺. Очевидно, что в состав сложных комплексов, отжигающихся на второй стадии, входят примеси сурьмы (кривая 2) и мышьяк (кривая 3).

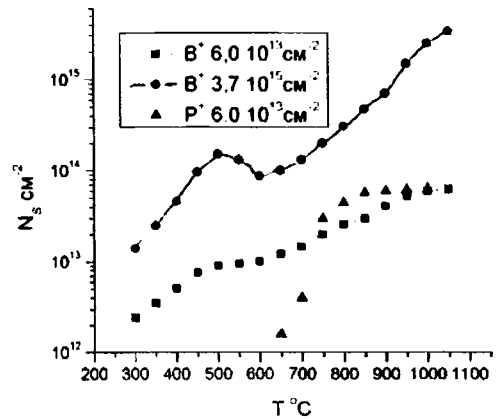


Рис.4. Кривые электрической активации бора и фосфора в имплантированных слоях кремния

Кривые электрической активации примесей в кремнии, имплантированном ионами P⁺ и B⁺, представлены на рис. 4. Видно, что внедренный фосфор полностью активируется при температуре 850°C. Полная активация внедренного в кремний бора имеет место лишь при температурах 1000-1050°C. Этот результат коррелирует с данными по отжигу радиационных дефектов (Рис. 2). Как видно из рис. 3, при дозах бора около $2 \cdot 10^{15}$ см⁻² при температуре 900°C остается не отожженными еще 10% радиационных дефектов. В кремнии, имплантированном бором, на кривых электрической активации в температурном интервале 500-600 °C наблюдается стадия обратного отжига. Падение концентрации носителей заряда в этом интервале обусловлено вытеснением атомов бора из узлов решетки кремния междоузельными атомами кремния, возникающими при распаде междоузельных комплексов Si-B3.

Кривые электрической активации сурьмы и мышьяка в слоях кремния, предварительно легированных этими примесями и затем облученных ионами Si⁺ представлены на рис. 5.

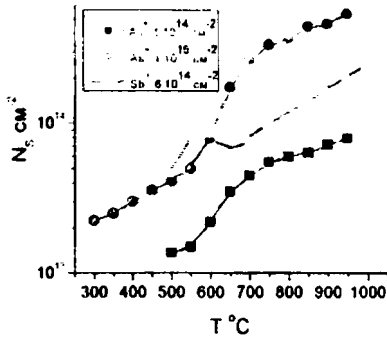


Рис.5. Кривые электрической активации сурьмы и мышьяка в слоях предварительно легированных этими примесями и затем облученных ионами Si^+

Из электронно-микроскопических исследований следует, что в кремнии, имплантированном Sb, при отжиге при 700°C образуются в высоких концентрациях микродвойники. Они существенно воздействуют на подвижность носителей заряда, хотя при этой температуре активация примесей достаточно велика (при дозе $160 \text{ мкК}\cdot\text{см}^{-2}$ – 70%). При более высоких температурах термообработки микродвойники отсутствуют, но образуются выделения второй фазы – кластеры сурьмы. В результате этого степень электрической активации сурьмы снижается: при отжиге 1000°C – до 50%. При отжиге в инертной атмосфере при 1220°C кластеры сурьмы распадаются, и на их месте образуются микропоры. При отжиге при этой температуре в атмосфере кислорода микропоры не образуются вследствие того, что в процессе окисления генерируются избыточные междоузельные атомы кремния.

Рентгенодифракционные исследования показали, что образующиеся включения второй фазы в виде преципитатов сурьмы сжимают решетку кремния. Это обусловлено тем, что коэффициент теплового расширения сурьмы больше, чем кремния. Образующиеся в Si:Sb при отжиге при 1220°C микропоры также сжимают решетку кремния. В результате увеличение периода решетки кремния за счет примеси Sb в узлах (ковалентный радиус атома Sb (1,35 Å) больше ковалентного радиуса Si (1,175 Å) компенсируется возникающими преципитатами или микропорами. При отжиге Si:Sb при 1220°C в окисляющей среде экспериментальные значения изменения периода решетки совпадают с расчетными.

Из выполненных ПЭМ исследований следует, что использование пошагового ионного легирования допороговыми дозами фосфором и бором позволяет формировать бездислокационные структуры сток / исток МОП транзисторов. Качество слоев SiO_2 , выращенных на этих сильно легированных слоях существенно улучшается

Заключение

Из полученных результатов следует, что для отжига радиационных дефектов и активации внедренных примесей V группы фосфора необходима термообработка при температуре 850°C , для полной активации сурьмы необходима температура отжига 1220°C , для примеси III группы бора – $950\text{-}1000^\circ\text{C}$. Для подавления образования остаточных протяженных нарушений в кремнии целесообразно использовать пошаговый метод ионного легирования.

STRUCTURE DEFECTS IN IMPLANTED SILICON LAYERS AND QUALITY OF SiO_2 LAYERS FORMED ON THEM

A.I. Belous¹⁾, Yu.B. Vasilyev¹⁾, V.B. Odzaev²⁾, V.I. Plebanovich¹⁾,
P.K. Sadovskiy²⁾, A.R. Chelyadinskii²⁾

¹⁾ NPO "Integral", Korzenevskogo, 12, 220108 Minsk, Belarus

²⁾ Belarusian State University, F. Skorina Avenue, 4, 220050 Minsk, Belarus

Radiation defects and residual damage in silicon, implanted with ions of III (B) and V (As, Sb, P) groups were investigated. The correlation of damage level of implanted layers and quality of oxide SiO_2 formed on them was established. Annealing temperatures of implanted silicon provided satisfactory quality of oxide SiO_2 were determined.

РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В МНОГОСЛОЙНЫХ КОНТАКТАХ С ДИФфуЗИОННЫМИ БАРЬЕРАМИ ПРИ ИХ ОБЛУЧЕНИИ γ -КВАНТАМИ ^{60}Co

А.Е. Беляев ¹, Н.С. Болтовец ², Р.В. Конакова ¹, В.В. Миленин ¹,
Ю.Н. Свешников ³, В.Н. Шеремет ¹

¹ Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины,
03028 просп. Науки, 41, Киев, Украина, e-mail: konakova@isp.kiev.ua

² Государственное предприятие НИИ «Орион»,
03057 ул. Э.Потье, 8-а, Киев, Украина, e-mail: bms@i.kiev.ua

³ ЗАО «Элма-Малахит»,
124460 Москва, Зеленоград, Россия, e-mail: sveshnikov@elma-malachit.ru

В работе исследовано влияние ионизирующего облучения γ -квантами ^{60}Co в диапазоне доз 10^6 - $2 \cdot 10^9$ Рад на контакты металл полупроводник Au-ZrB₂-AlGaIn-GaN и Au-TiB₂-Al-Ti-GaN. Контакты с диффузионными барьерами TiB₂ и ZrB₂ при воздействии ионизирующего облучения остаются стабильными до доз $\leq 10^8$ Рад. С увеличением дозы облучения $>10^8$ Рад дефектность структуры Au-ZrB₂-AlGaIn-GaN возрастает. Также происходит образование сквозных пор, что способствует скоплению кислорода на границе раздела Au-ZrB₂ и возрастанию диффузии атомов контактообразующих слоев. В структурах Au-TiB₂-Al-Ti-GaN под действием γ -облучения тернарный раствор Ti-B-O распадается на фазы оксида титана и бора. Отмечено, что механизмы деградации контактных структур в значительной степени зависят от содержания кислорода в диффузионных барьерах.

Введение

Проблема повышения радиационной стойкости связана как с расширением исследований воздействия ионизирующих излучений на свойства полупроводниковых материалов, так и с поиском новых технологических решений при изготовлении приборных структур на их основе [1,2].

Для контактов металл-полупроводник повышение их устойчивости к радиационным воздействиям может быть обеспечено введением в системы металлизации слоев на основе тугоплавких соединений, выполняющих роль диффузионных барьеров для стимулированного радиацией межфазного массопереноса, приводящего к нарушению функционального назначения контактных переходов [3]. В этом случае сохранение параметров контакта во время и после действия ионизирующего излучения будет в основном зависеть от радиационной стойкости диффузионных барьеров.

Целью работы являлось изучение механизма радиационной деградации многослойных контактов с диффузионными барьерами при облучении их гамма-квантами ^{60}Co в диапазоне доз 10^6 - $2 \cdot 10^9$ Рад.

Методика эксперимента

Используя комплекс методов (структурных, вторично эмиссионных, электрофизических), изучалась радиационная стойкость многослойных контактов: Au-ZrB₂-AlGaIn-GaN (I тип) и Au-TiB₂-Al-Ti-GaN (II тип) при их облучении γ -квантами ^{60}Co в диапазоне доз 10^6 - $2 \cdot 10^9$ Рад.

Контактообразующие слои, получали магнетронным распылением соответствующих материалов. Полупроводниковые подложки изготавливались с использованием эпитаксии методом metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD).

Результаты и их обсуждение

При анализе радиационных трансформаций в таких многослойных контактах, состоящих из слоев разной природы, важно знать исходное структурно-фазовое состояние контактирующих слоев.

Так как формирование магнетронных конденсатов происходит в условиях действия нескольких факторов (радиационного, термического и химического) структурное состояние конденсатов и степень их неравновесности можно варьировать в широких пределах.

Полученные в наших технологических условиях моноатомные пленки металлов являлись поликристаллическими, а пленки боридов – квазиморфными (мелкодисперсными). Можно полагать, что напыленные слои содержат в своем составе высокие концентрации как точечных, так и протяжных дефектов, в том числе пор [4]. Однако выполненные исследования указывают на то, что кристаллиты не изолированы полностью друг от друга и почти все нижележащие слои практически полностью закрыты конденсированными слоями. Этот вывод позволяет ответить на вопрос в какой мере нижележащие слои проницаемы для газообразных реагентов и на каком этапе воздействия на контактные структуры их надо учитывать.

Важно отметить, что границы между слоями не являются резкими (рис. 1 и 2). Это связано с тем, что, как отмечалось выше, конденсированные слои содержат высокую концентрацию дефектов разного вида, повышающих их термодинамический потенциал (уровень неравновесности). В этом случае возникновение протяженной переходной области на границах раздела фаз приводит к понижению избыточной энергии по сравнению с резким переходом. Формирование переходной области происходит без преодоления значительных энергетических барьеров и можно рассматривать как спонтанный процесс, протекание которого имеет место при напылении слоев до некоторой критической толщины. Возникающие за счет формирования пленки, напряжения на границе раздела с подложкой приводят к перемешиванию компонентов контактирующих слоев. Присутствие тонкой оксидной пленки на поверхности подложки не препятствует его протеканию, но может быть фактором, ограничивающим внедрение атомов напыляемого веще-

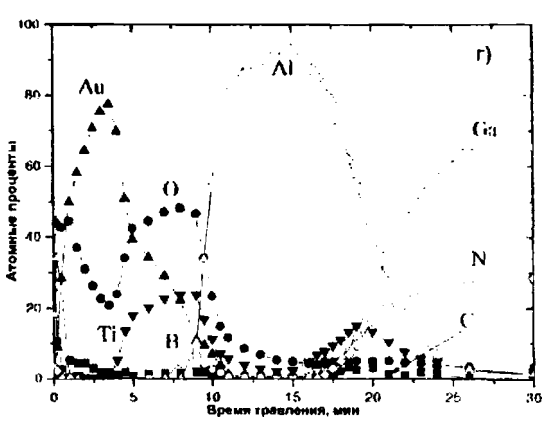
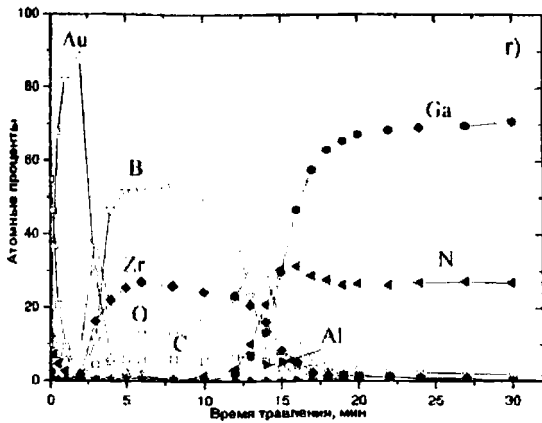
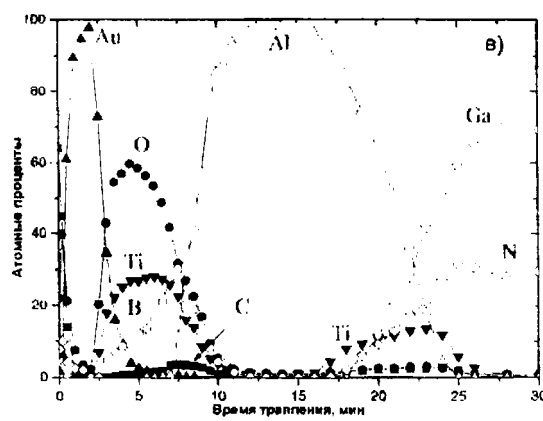
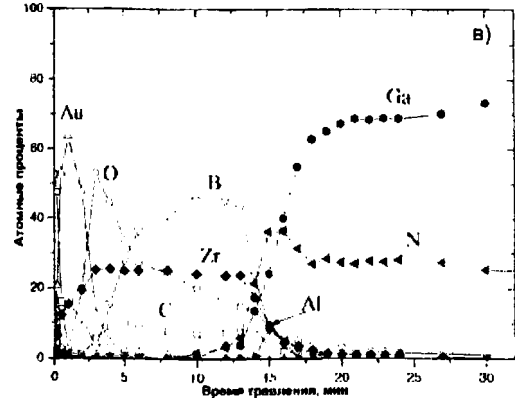
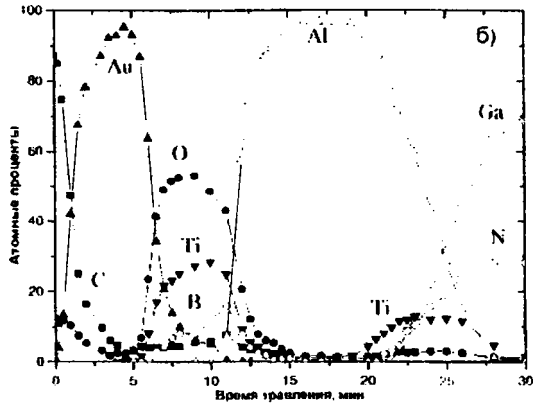
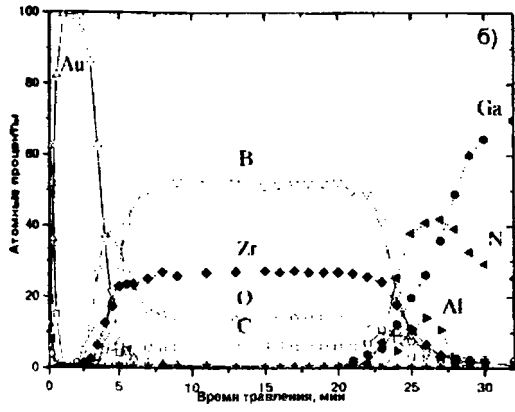
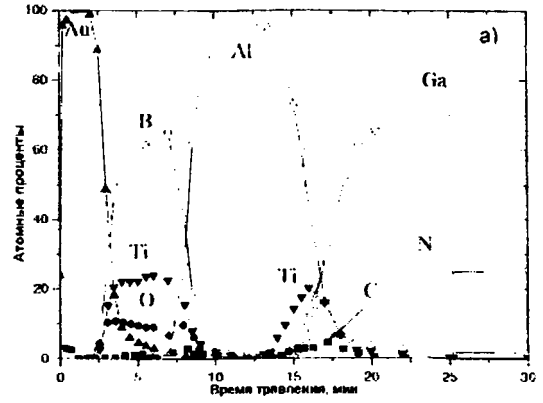
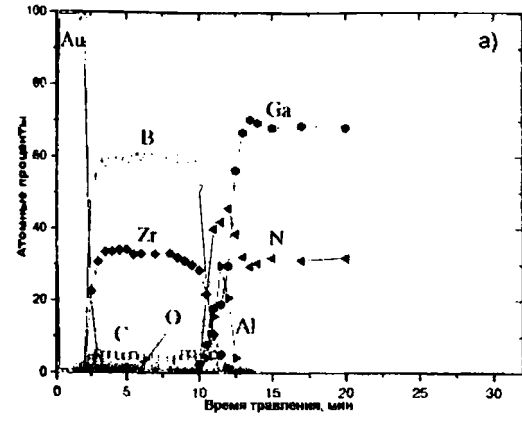


Рис. 1 Профили распределения компонентов в контактах Au-ZrB₂-AlGaN-GaN: а) исходный, б), в), г) – облученные до $4 \cdot 10^8$, 10^9 , $2 \cdot 10^9$ Рад соответственно.

Рис. 2 Профили распределения компонентов в контактах Au-TiB₂-Al-Ti-GaN: а) исходный, б), в), г) – облученные до $4 \cdot 10^8$, 10^9 , $2 \cdot 10^9$ Рад соответственно.

ства в подложку при докритических толщинах [5]. Возникающая переходная область неоднородна по химическому составу, обладает структурой приближающейся к аморфной и в значительной степени контролируется процессами диффузии. Особенностью таких самоорганизующихся областей является наличие структурных несовершенств типа локализованного свободного объема, существенно влияющего на межатомные взаимодействия [6].

Облучение γ -квантами приводит к различным эффектам.

1. Возникновению радиационных дефектов и повышению степени неравновесности слоев, образующих контактную структуру.
2. Приближение контактообразующих слоев к более равновесному состоянию по отношению к состоянию необлученной структуры.

Последний эффект известен как эффект "малых доз" и обусловлен стимулированным γ -облучением упорядочением дефектно-примесного состояния полупроводниковых структур [7, 8]. При этом слоевая структура контакта не претерпевает значительных трансформаций.

При увеличении дозы облучения ($>10^8$ Рад) структура радиационных повреждений усложняется. Подвижные дефекты образуют скопления и кластеры, начинают расти новые и достраиваются уже существующие макродефекты [4, 6]. Образуются сквозные поры, что приводит к преципитации кислорода на границе раздела Au-ZrB₂ и усилению диффузии атомов контактообразующих слоев (рис. 1).

Для структур типа II (рис.2) перестройка в контактах, вызванных γ -облучением, носит более сложный характер. Как и в образцах I основным фактором, влияющим на радиационную стойкость контактной структуры, является стабильность диффузионного барьера. Его отличие от близких по своим физико-химическим свойствам диффузионных барьеров на основе ZrB₂ обусловлено высоким содержанием кислорода.

Тернарный твердый раствор Ti-B-O, полученный в условиях сильного отклонения от термодинамического равновесия, находится в метастабильном состоянии и при подведении дополнительной энергии (γ -облучение) распадается на две или больше сосуществующих фаз разного химического состава. В анализируемом случае это оксиды бора и титана. При этом, учитывая высокую химическую актив-

ность слоев Al₂O₃ на границе раздела диффузионный барьер – Al, их способность к растворению тяжелых металлов, не исключена возможность формирования на этой границе фазы близкой по химическому составу к муллиту (3Al₂O₃ · 2TiO₂).

Анализ вольтамперных характеристик контактов обоих типов, до и после облучения показал, что наблюдается немонотонная зависимость параметров контактных структур от дозы облучения, некоторые их улучшения при сравнительно малых дозах и деградация при облучении до доз $>4 \cdot 10^8$ Рад, что находится в хорошем соответствии с рассмотренным механизмом радиационной деградации контактной металлизации.

Заключение

Таким образом, можно заключить, что при облучении γ -квантами контактов с диффузионными барьерами на основе тугоплавких металлов они остаются стабильными до доз $\leq 10^8$ Рад. Их радиационная деградация при дозах свыше 10^8 Рад связана в первую очередь с устойчивостью диффузионных барьеров, которые при таких дозах облучения деградируют. Механизмы деградации этих барьеров различны в отсутствии или присутствии в них кислорода.

Список литературы

1. Вавилов В.С., Горин Б.Н., Данилин Н.С., Кив А.Е., Куров Ю.Л., Шаховцев В.И. Радиационные методы в твердотельной электронике. – М.: Радио и связь. 1990. – 184с.
2. Ковальченко М.С., Огородников В.В., Роговой Ю.Н., Крайний А.Г. Радиационное повреждение тугоплавких соединений. – М.: Атомиздат, 1979. – 160 с.
3. Агеев О.А., Беллев А.Е., Болтовец Н.С., Конакова Р.В., Миленин В.В., Пилипенко В.А. Фазы внедрения в технологии полупроводниковых приборов и СБИС. – Харьков: НТК Институт монокристаллов. 2008. – 392 с.
4. Палатник Н.С., Черемской П.Г., Фукс М.Л. Поры в пленках. – М.: Энергоиздат, 1982. – 216 с.
5. Лифшиц В.Г., Плюснин Н.И. // Поверхность, физика, химия, механика. – 1984. – 9. – с.78,
6. Шлак А.П., Черемской П.Г., Куницкий Ю.А., Соболев О.В. Кластерные и наноструктурные материалы. Том 3. Пористость как особое состояние самоорганизованной структуры в твердотельных наноматериалах. – Киев: ВД Академперіодика. 2005. – 392 с.
7. Borkovskaya O.Yu., Dmitruk N.L., Konakova R.V., Tkhorik Yu.A. // Phys. Stat. Sol. (A). 1978. v.48. N1. p.k55-k58
8. Мамонтов А.П., Чернов И.П. Эффект малых доз ионизирующего излучения. – М.: Энергоатомиздат. 2001. – 286 с.

⁶⁰Co γ -IRRADIATION EFFECTS IN MULTILAYER CONTACTS WITH DIFFUSION BARRIERS

Belyaev A.E.¹⁾, Boltovets N.S.²⁾, Konakova R.V.¹⁾,
Milenin V.V.¹⁾, Svshnikov Yu.N.³⁾, Sheremet V.N.¹⁾

¹⁾ V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of the NAS of Ukraine
41 Nauki Prospect, 03028 Kiev, Ukraine; e-mail: konakova@isp.kiev.ua

²⁾ State Enterprise Research Institute "Orion"

8-a Eugene Pottier St., 03057 Kiev, Ukraine; e-mail: bms@i.kiev.ua

³⁾ Close Corporation "Elma-Malachite"

124460 Moscow, Zelenograd, Russia; e-mail: svshnikov@elma-malachit.ru

We studied the effect of ⁶⁰Co γ -irradiation (doses of 10^4 – 2×10^7 Gy) on the Au–ZrB₂–AlGaIn–GaIn and Au–TiB₂–Al–Ti–GaIn contacts with TiB₂ and ZrB₂ diffusion barriers. The contacts remained stable at irradiation up to doses $\leq 10^8$ Gy. As the irradiation dose was increased over that value, the degree of Au–ZrB₂–AlGaIn–GaIn imperfection grew. In addition, through pores were produced, thus favoring oxygen aggregation at the Au–ZrB₂ interface and intensification of atomic diffusion in the contact-forming layers. In the Au–TiB₂–Al–Ti–GaIn structures, γ -irradiation led to Ti–B–O ternary solution breaking down into the titanium and boron oxides phases. It is noted that the mechanisms of contact structure degradation depend substantially on oxygen content in the diffusion barriers.

ПРИПОВЕРХНОСТНОЕ УПРОЧНЕНИЕ КРЕМНИЯ, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНЫМИ ИОНАМИ

С.А. Вабищевич¹⁾, Н.В. Вабищевич¹⁾, Д.И. Бринкевич²⁾, В.С. Просолович²⁾, Ю.Н. Янковский²⁾

¹⁾ УО «Полоцкий государственный университет», ул.Блохина, 29, Новополоцк-214400,

Беларусь; e-mail:vabser@tut.by

²⁾ Белорусский государственный университет, пр.Независимости, 4, Минск-220030, Беларусь

Тел: 017-2095051; e-mail:prosolovich@bsu.by

Исследовано изменение микротвердости пластин кремния при высокоэнергетичной имплантации В, Аг и О с удельной энергией ~ 1 МэВ/нуклон. Показано, что высокоэнергетичная имплантация приводит к приповерхностному упрочнению монокристаллов кремния. Величина приповерхностного радиационного упрочнения существенно зависит от энергии, массы и дозы имплантируемых ионов. Дефекты, ответственные за приповерхностное радиационное упрочнение кремния, являются электрически неактивными дефектами междуузельного типа и формируются в процессе диффузии к поверхности кремния собственных междуузельных атомов из нарушенного ионной имплантацией слоя.

Введение

Актуальность исследования физико-механических свойств кремния обусловлена тем, что на различных стадиях технологического процесса изготовления полупроводниковых приборов (окисление, диффузия, посадка в корпус и т.д.) пластины Si подвергаются температурным и механическим воздействиям, приводящим к короблению пластин и образованию микротрещин. Указанные процессы приводят к снижению выхода годных приборов и во многом определяются прочностными свойствами имплантированных пластин. Прочностные 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. Условия, возникающие в локальной зоне под индентором, во многом аналогичны некоторым практически важным случаям контактного взаимодействия, например, при сухом трении, абразивном износе и т.д. Поэтому микроиндентирование может применяться для моделирования элементарных актов контактного взаимодействия в условиях, приближенных к реальным эксплуатационным [2].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния радиационных дефектов, созданных высокоэнергетичной имплантацией, на физико-прочностные свойства монокристаллического кремния.

Методика эксперимента

Полированные пластины кремния марки КЭФ-4,5 толщиной 460 ± 20 мкм имплантировались ионами В, Аг и О с удельной энергией ~ 1 МэВ/нуклон и дозами (Φ) от $1 \cdot 10^{13}$ до $1 \cdot 10^{16}$ см⁻² при комнатной температуре на импульсном циклотроне ИЦ-9. Проецированный пробег ионов в этих материалах $R_p = 15$ мкм. Плотность ионного тока варьировалась в интервале от 0,3 до

2,5 мкА/см². Проводилась также имплантация криптона с энергией 210 МэВ и дозой $5 \cdot 10^{12} - 6 \cdot 10^{13}$ см⁻².

Измерения микротвердости (Н) проводились на приборе ПМТ-3. Нагрузка на индентор варьировалась в пределах 50-300 г. При каждом измерении на поверхность образца наносилось не менее 50 отпечатков и проводилась обработка результатов измерений с использованием методов математической статистики. Это обеспечивало погрешность измерений микротвердости менее 3 % (с доверительной вероятностью 0,95).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Имплантация высокоэнергетичных ионов приводила к эффекту приповерхностного упрочнения монокристаллов кремния: микротвердость при малых нагрузках (50 г) существенно возрастала, а при нагрузках 200 г и выше – ее изменения не превышали 3–5 %, что близко к погрешности измерений (рис.1). Эффект приповерхностного радиационного упрочнения существенно зависел от массы, энергии и дозы имплантируемых ионов. Так, при имплантации ионов бора указанный эффект достигал максимума при дозе имплантации $\sim 5 \cdot 10^{14}$ см⁻², а для ионов О и Аг не выходил на насыщение даже при максимальной дозе $1 \cdot 10^{16}$ см⁻² (рис.2). Наименее ярко этот эффект проявлялся при имплантации наиболее тяжелых ионов аргона.

Полученные экспериментальные результаты могут быть объяснены с учетом следующих особенностей.

В процессе облучения кремния образуются первичные радиационные дефекты – вакансии V и собственные междуузельные атомы I, способные диффундировать по кристаллу. Наиболее подвижны собственные междуузельные атомы. Так по данным авторов [3], их диффузионная длина в имплантированных ионами He⁺ пластинах выращенного бестигельной зонной плавкой кремния марки БКДБ (удельное сопротивление 2000 Ом·см) может достигать 200 мкм. Вакансии же в указанном материале диффундируют на глубины не превышающие 10 мкм. В процессе диффузии первичные радиационные дефекты (V и I) взаимодействуют с примесями и дефектами,

что приводит к снижению их диффузионной длины. В кремнии, полученном методом Чохральского, концентрация примесей (в частности, кислорода) существенно (более чем на 2 порядка) выше, чем в Si, полученном методом безыонной плазмы. Поэтому в нашем случае диффузионная длина первичных радиационных дефектов будет значительно ниже.

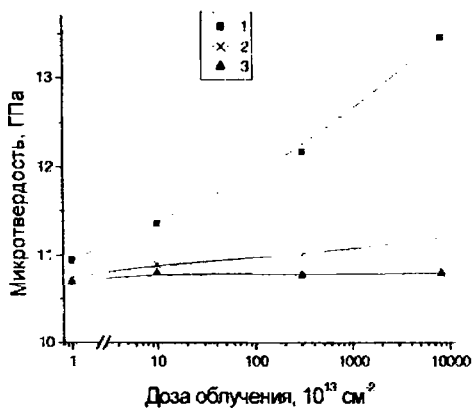


Рис.1 Зависимость микротвердости Si от дозы имплантированных ионов кислорода. Нагрузка, г: 1 - 50; 2 - 100; 3 - 200.

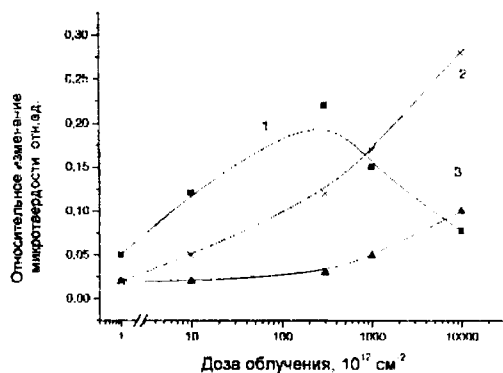


Рис.2 Зависимость относительного изменения микротвердости при увеличении нагрузки от 50 до 200 г ($H_{50} - H_{200} / H_{200}$) от дозы облучения ионами В (1), О (2) и Аг (3).

С другой стороны [4], при исследовании электрофизических и оптических свойств облученного исследуемыми ионами кремния в слое внедрения наблюдались две области эффективного формирования радиационных дефектов, обусловленные различными механизмами торможения ионов. Одна из них, обусловленная ядерным механизмом торможения, находилась на глубине ~14 мкм. Вторая, связанная с торможением электронными оболочками, располагалась на меньшей глубине (~ 6 мкм) и состояла из дефектов вакансионного типа (в частности, дивакансий). Собственные междуузельные атомы из этой области могут легко достигать поверхности.

Ранее установлено [5], что дефекты междуузельного типа способствуют упрочнению кремния. Приведенные данные позволяют предполо-

жить, что за приповерхностное упрочнение кремния при высокоэнергетичной имплантации ответственны диффундирующие к поверхности собственные междуузельные атомы. Выходящие на поверхность I способны формировать дефекты междуузельного типа [3]. Действительно методом селективного травления нами было подтверждено формирование в приповерхностной области имплантированных образцов В-дефектов, являющихся согласно [6] агломератами собственных междуузельных атомов, стабилизированных углеродом. Отметим также, что формирование дефектов междуузельного типа в тонком приповерхностном слое (глубиной до 0,5 мкм) при низкоэнергетичной имплантации ионов Ag^+ (энергия 40 кэВ) отмечалось авторами [7]. Изменения слоевого сопротивления в приповерхностном слое монокристалла при высокоэнергетичной имплантации бора, как и в работе [4], обнаружено не было. Это указывает на то, что в приповерхностной области формируются электрически неактивные дефекты.

Дозовые зависимости $\Delta N/N$ (рис.2) можно объяснить тем, что нарушенный (аморфизированный) слой является эффективным стоком для диффундирующих собственных междуузельных атомов. С ростом дозы и массы иона большая часть I связывается в комплексы в пределах дефектного слоя в области ядерного торможения ионов или в области электронного торможения. При увеличении массы ионов и дозы эффективность дефектообразования падает. Поэтому эффект приповерхностного радиационного упрочнения в образцах, имплантированных более тяжелыми ионами выражен слабее, а для легких ионов V^+ наблюдается максимум на зависимости $\Delta N/N(\Phi)$. Отметим также, что дозовая зависимость с максимумом является типичной для случая, когда наблюдаемый эффект обусловлен диффузией компонентов пар Френкеля из нарушенного слоя [8].

Высокоэнергетичная имплантация приводила к увеличению дисперсии (D) случайного распределения значений диагонали отпечатка при индентировании, что проявлялось при малых нагрузках (рис.3). Причем указанный эффект с ростом дозы (в диапазоне доз $10^{12} - 10^{14} \text{ см}^{-2}$) существенно снижался. При нагрузке свыше 200 г (глубина проникновения индентора ~ 3 мкм) увеличения D не наблюдалось, и величина дисперсии во всем исследованном диапазоне доз была близка к значениям, характерным для исходного (не имплантированного) кремния.

Указанный эффект можно объяснить учитывая следующее. В образцах с включениями второй фазы обычно наблюдается 2 максимума на случайном распределении значений микротвердости. Один из них соответствует значениям микротвердости в матрице, второй – значениям H для второй фазы. Такие распределения (с 2 максимумами) наблюдались ранее для кремния, содержащего окислительные дефекты упаковки [16]. Однако если размеры включений второй фазы сравнимы либо несколько меньше размеров отпечатка индентора, то в этом случае должно наблюдаться уширение случайного распределе-

ния значений микротвердости. Таким образом, эксперимент свидетельствует об образовании у поверхности пластин (на глубине до 1 мкм, соответствующей глубине внедрения индентора при нагрузке 50 г) дефектных областей с размерами, близкими к размерам отпечатков индентора при указанной нагрузке (~ 5 мкм).

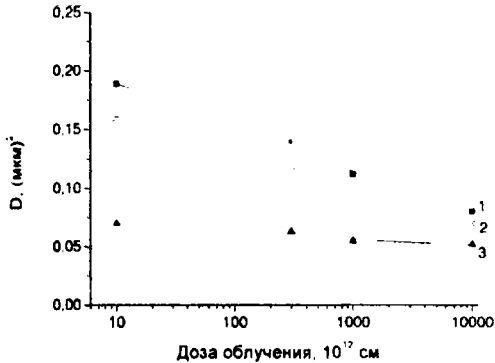


Рис.3 Зависимость дисперсии измеряемой величины диагонали отпечатка от дозы имплантированных ионов бора. Нагрузка, г: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 200.

Исходя из приведенных выше экспериментальных результатов, можно заключить, что дефекты, ответственные за приповерхностное радиационное упрочнение кремния, являются электрически неактивными дефектами междоузельного типа и формируются в процессе диффузии к поверхности кремния собственных междоузельных атомов из нарушенного ионной имплантацией слоя.

В пользу этого заключения также свидетельствуют результаты микроиндентирования Si, имплантированного тяжелыми ионами Kg с энергией 210 МэВ. В таких образцах при малых дозах (до $8 \cdot 10^{12}$ см $^{-2}$) радиационные дефекты образуются только вблизи R_p и имеет место формирование заглубленного нарушенного слоя [10]. При более высоких дозах ($>4 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$) формирование радиационных дефектов преимущественно вакансионного типа происходит не только вблизи R_p , но и у поверхности. В этих образцах эффект приповерхностного радиационного упрочнения очень слаб и наблюдается только при дозах $5 \cdot 10^{12}$ см $^{-2}$

и ниже, при дозах выше $6 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$ значения микротвердости приповерхностного слоя падали ниже значений, характерных для исходного, неимплантированного материала. Т.е. наблюдается обратный эффект разупрочнения имплантированного слоя.

Заключение

Таким образом, показано, что облучение высокоэнергетичными ионами приводит к приповерхностному упрочнению монокристаллов кремния. Величина приповерхностного радиационного упрочнения существенно зависит от энергии, массы и дозы имплантируемых ионов. При имплантации легких ионов бора указанный эффект достигал максимума при дозе $\sim 5 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$, а для ионов O и Ag не выходил на насыщение даже при максимальной дозе $1 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$. Дефекты, ответственные за приповерхностное радиационное упрочнение кремния, являются электрически неактивными дефектами междоузельного типа и формируются в процессе диффузии к поверхности кремния собственных междоузельных атомов из нарушенного ионной имплантацией слоя.

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 В.В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2001. - Т.3, № 2. - С.122.
3. Зорин Е.И., Лисенкова Н.В., Павлов П.В. и др. // ФТП. - 1987. - Т.21, № 5. - С.904.
4. Brinkevich D.I., Odzhaev V.B., Prosolovich V.S., Yankovski Yu.N. // VACUUM. - 2005. - V.78. - P.251.
5. Вабищевич С.А., Вабищевич Н.В., Бринкевич Д.И. // Перспективные материалы. - 2005. - № 2. - С.20.
6. Высоцкая В.В., Горин С.Н., Сидоров Ю.А. // Неорганические материалы. - 1990. - Т.26, № 3. - С.453.
7. Pavlov P.V., Tetelbaum D.I., Skupov V.D. et al. // Physica status solidi A. - 1986. - V.94, № 1. - P.395.
8. Антонова И.В., Неустров Е.П., Попов В.П., Стась В.Ф. // Перспективные материалы. - 2001. - № 1. - С.43.
9. Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Вабищевич С.А., Петлицкий А.Н. // Микроэлектроника. - 2006. - Т.35, №2. - С.112.
10. Челябинский А.Р., Вариченко В.С., Зайцев А.М. // ФТТ - 1998. - Т.40, № 9. - С.1627

SURFACE HARDENING OF SILICON WAFERS IMPLANTED BY HIGH ENERGY IONS

Vabishchevch S.A., Vabishchevch N.V., D.I. Brinkevich, V.S. Prosolovich, Yu.N. Yankovski
¹Polotski State University, Blohina str.29, 211440 Novopolotsk, Belarus. , e-mail: vabser@tut.by
²Byelorussian State University, Nezavisimosty ave., 4, 220050 Minsk, Belarus
 Tel: 017-2095051, e-mail: prosolovich@bsu.by

Microhardness of silicon monocrystal implanted by high-energy B⁺, Ar⁺ and O⁺ ions with energy density ~ 1 МэВ/amu was studied. It is revealed, that high-energy implantation leads to surface hardening of silicon monocrystal. The effect of surface radiating hardening depends on energy, weight and a doze of implanted ions. It is shown, that the responsible for surface radiating hardening of silicon defects are electrically inactive interstitial defects which are formed as a result of diffusion of interstitials from the implanted region to the surface.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЛИННОПРОБЕЖНОЙ МИГРАЦИИ МЕЖУЗЕЛЬНЫХ АТОМОВ БОРА

О.И. Величко¹, О.Н. Бурунова²

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

¹тел. +375296998078, E-mail: oleg_velichko@lycos.com

²тел. +375296123329, E-mail: olga-burunova@yandex.ru

Разработана модель межзельной диффузии ионно-имплантированной примеси в кремнии при коротких низкотемпературных термообработках. Предполагается, что межзельные атомы примеси создаются в процессе ионной имплантации или на начальной стадии отжига. В процессе термообработки происходит миграция этих примесных атомов к поверхности и в объем полупроводника. На этой основе проведено моделирование процесса перераспределения ионно-имплантированного бора при термическом отжиге длительностью 35 минут при температуре 800 °С. Рассчитанный профиль распределения атомов бора после термообработки хорошо согласуется с экспериментальными данными, что подтверждает адекватность разработанной модели. Определен ряд параметров межзельной диффузии, в частности средняя длина пробега неравновесных межзельных атомов бора, равная 0.092 мкм. Для проведения моделирования рассматриваемого процесса перераспределения бора были получены аналитические решения нестационарного уравнения диффузии межзельных атомов примеси для граничных условий первого рода на обоих концах интервала и граничного условия отсутствия потока примесных атомов через поверхность полупроводника.

Введение

Основным методом легирования при создании современных полупроводниковых приборов и интегральных микросхем является имплантация ионов. При ионном внедрении происходит генерация различных дефектов, в том числе вакансий, собственных межзельных атомов и межзельных атомов примеси. Для удаления этих дефектов применяется термическая обработка при температурах ~700 °С и выше. В процессе термообработки происходит диффузионное перераспределение примесных атомов. Для уменьшения этого явления применяются быстрые или пиковые высокотемпературные отжики, либо короткие низкотемпературные обработки. Типичный профиль концентрации атомов имплантированного бора после низкотемпературного отжига, измеренный в [1] методом ВИМС, представлен на рис.1 черными кружками. Как следует из экспериментальных данных, при термообработке может наблюдаться длиннопробежная миграция межзельных атомов примеси, что проявляется в формировании протяженного "хвоста" в области низкой концентрации примесных атомов (смотри рис.1).

Для моделирования процесса перераспределения примеси в результате такой длиннопробежной миграции можно использовать следующую систему уравнений [2,3]:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{C^{AI}(x,t)}{\tau^{AI}}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial C^{AI}}{\partial t} = d^{AI} \frac{\partial^2 C^{AI}}{\partial x^2} - \frac{C^{AI}}{\tau^{AI}}, \quad (2)$$

где C — концентрация атомов примеси в положении замещения; C^{AI} — концентрация межзельных атомов примеси; d^{AI} — коэффициент

диффузии этих атомов; τ^{AI} — среднее время жизни межзельного атома примеси.

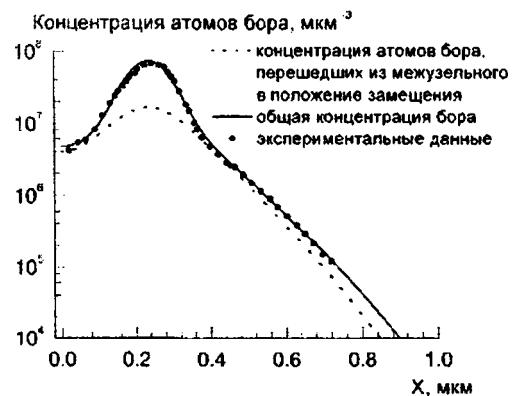


Рис.1. Рассчитанный профиль распределения концентрации атомов ионно-имплантированного бора после низкотемпературной термообработки длительностью 35 минут при 800 °С. Экспериментальные данные взяты из [1].

Предложенную систему (1), (2) можно решить, используя численные методы. Однако, при моделировании перераспределения бора, представленного на рис.1, ввиду относительно небольшой дозы имплантации можно пренебречь процессами кластерообразования. Также, в виду низкой концентрации примеси в области "хвоста", сравнимой с собственной концентрацией носителей заряда $n = 7.36 \cdot 10^6$ мкм⁻³, имеет смысл пренебречь концентрационными зависимостями коэффициента диффузии d^{AI} и времени жизни τ^{AI} . В этом случае уравнение (2) можно решать независимо от (1) и получить его аналитическое решение. Полученное решение полезно для анализа аналогичных процессов перераспределения примеси, а также для тестирования программ численного решения системы уравнений (1), (2).

Используемый аналитический метод

Получим аналитическое решение уравнения диффузии неравновесных межузельных атомов примеси (2) на полубесконечной прямой $[0, +\infty]$ для граничных условий двух видов. В первом случае используем условия Дирихле (граничные условия первого рода) на обоих концах интервала

$$C^{Al}(0, t) = C_S^{Al}, \quad C^{Al}(+\infty, t) = 0, \quad (3)$$

где C_S^{Al} — концентрация межузельных атомов примеси на поверхности полупроводника.

Во втором случае применим условие равенства нулю потока межузельных атомов примеси через поверхность полупроводника

$$\left. \frac{\partial C^{Al}}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad C^{Al}(+\infty, t) = 0. \quad (4)$$

В качестве начального распределения межузельных атомов примеси используем распределение Гаусса

$$C^{Al}(x, 0) = C_m^{Al} \exp\left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right], \quad (5)$$

где C_m^{Al} — максимальная концентрация межузельных атомов; R_p — средний проективный пробег ионов; ΔR_p — стратглинг этого пробега.

Аналитические решения уравнения для первого и второго случаев соответственно имеют вид

$$C^{Al}(x, \theta) = \int_0^x G(x, \xi, \theta) C_0^{Al}(\xi) d\xi + C_S^{Al} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Al}^* \theta}}\right) \quad (6)$$

и

$$C^{Al}(x, \theta) = \int_0^x G(x, \xi, \theta) C_0^{Al}(\xi) d\xi, \quad (7)$$

где $\theta = \frac{t}{\tau^{Al}}$, а функция Грина $G(x, \xi, \theta)$ равна

$$G(x, \xi, \theta) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D_{Al}^* \theta}} \exp\left\{-\left[\frac{(x - \xi)^2}{4D_{Al}^* \theta}\right] - \exp\left[-\frac{(x + \xi)^2}{4D_{Al}^* \theta}\right]\right\} \quad (8)$$

причем знаки "-" и "+" берутся для первого и второго случаев соответственно.

Интегрируя (7) с учетом (9), получим окончательное аналитическое решение уравнения (2) для условия непротекания, которое имеет вид

$$C^{Al}(x, t) = u(x) \cdot \frac{C_m^{Al} u_1}{2\sqrt{u_1 u_2}} \times \left(\exp\left[\frac{4R_p x}{u_2^2}\right] \left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x}{u_2}\right)\right) + \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{u_2}\right) \right), \quad (9)$$

где

$$u(x) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau^{Al}} + \frac{(R_p + x)^2}{4D_{Al}^* \frac{t}{\tau^{Al}} + 2\Delta R_p^2}\right)\right]$$

$$u_1 = 4D_{Al}^* \frac{t}{\tau^{Al}},$$

$$u_2 = \sqrt{4D_{Al}^* \frac{t}{\tau^{Al}} + 2\Delta R_p^2},$$

$$u_3 = \frac{2\Delta R_p^2 x + u_1 R_p}{u_1 u_2},$$

$$u_4 = \frac{2\Delta R_p^2 x - u_1 R_p}{u_1 u_2}.$$

$$u_5 = \frac{2\Delta R_p^2 x - u_1 R_p}{u_1 u_2}.$$

Аналогичным образом было получено аналитическое решение (2) для первого случая. Для нахождения общей концентрации атомов бора интегрируем уравнение (1)

$$C(x, t) = \frac{1}{\tau^{Al}} \int_0^t C^{Al}(x, t) dt + C_0(x), \quad (10)$$

где $C_0(x)$ — распределение примесных атомов, остающихся в положении замещения. Интеграл (10) находился численно с использованием квадратурной формулы Гаусса с 16 узлами [4].

Результаты моделирования

Результаты расчета перераспределения бора в кремнии представлены на рис.1. Были использованы следующие значения параметров: $C_m = 7.0 \cdot 10^7 \text{ мкм}^{-3}$; $C_m^{Al} = 7.0 \cdot 10^7 \text{ мкм}^{-3}$; $R_p = 0.234 \text{ мкм}$; $\Delta R_p = 0.052 \text{ мкм}$; $\tau^{Al} = 800 \text{ с}$; $d^{Al} = 1.058 \cdot 10^{-5} \text{ мкм}^2 \text{ с}^{-1}$; $l_{Al} = 0.092 \text{ мкм}$. Здесь C_m — максимальное значение общей концентрации примеси после имплантации. Наилучшее согла-

сие с экспериментом было получено при использовании граничного условия непротекания (4).

Как видно из рис.1, разработанная модель длиннопробежной миграции неравновесных межузельных атомов примеси позволяет добиться хорошего согласия рассчитанного профиля распределения бора с экспериментальными данными [1]. Это позволяет использовать данную модель и полученные аналитические выражения для моделирования перераспределения примесных атомов при низкотемпературных отжигах имплантированных слоев. В то же время, попытка объяснить образование наблюдаемых "хвостов" как результат сочетания скоротечной диффузии бора с одновременно протекающими процессами образования неподвижных кластеров или преципитатов бора в области высокой концентрации примеси [5] не будет удачной в случае низкотемпературных термообработок, поскольку концентрация бора существенно меньше предела растворимости для данной температуры обработки [6]. Необходимо отметить, что существует большая неопределенность в значениях параметров миграции межузельных атомов примеси. В рассматриваемом случае хорошее совпадение с экспериментальными данными было получено при значениях среднего времени жизни τ^{AI} сравнимых со временем термообработки. Однако не исключено, что времена жизни межузельных атомов бора могут быть значительно меньше. Эта проблема требует дальнейших исследований.

Заключение

Методом функций Грина получены аналитические решения нестационарного уравнения диффузии межузельных атомов примеси для случая

нулевой концентрации примесных атомов на поверхности и в объеме полупроводника и для случая отсутствия потока атомов примеси через поверхность полупроводника. Предполагается, что начальное распределение межузельных примесных атомов после ионной имплантации описывается распределением Гаусса.

Проведено моделирование процесса перераспределения ионно-имплантированного бора для случая низкотемпературной термообработки при 800 °С в течение 35 минут. Рассчитанный профиль распределения атомов бора хорошо согласуется с экспериментальными данными, что позволило определить ряд параметров межузельной диффузии, в частности среднюю длину пробега неравновесных межузельных атомов бора, равную 0.092 мкм при температуре 800 °С.

Список литературы

1. Hofker W.K. Implantation of boron in silicon // Philips Res. Repts. Suppl. - 1975. - No.8. - P.1-121.
2. Величко О.И. // Ионная имплантация в полупроводниках и других материалах / Тез. докл. Междунар. конф. (Вильнюс, 27-29 сент. 1983 г.). Каунас: Изд. Каунасского политехн. ин-та имени А.Снечкюса. -1983. - С.198.
3. Величко О.И. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук, Институт электроники НАНБ, 1988. - 210 с.
4. Крылов В. И. Приближенное вычисление интегралов. М.: Наука, 1967. - С.123-129.
5. ATHENA. 2D process simulation software User's manual. Silvaco (Santa Clara. USA) 2004.
6. Solmi S. Dopants in silicon: Activation and deactivation kinetics. In: Encyclopedia of Materials: Science and Technology, edited by K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilschner, et al. (Elsevier Science Ltd., 2001), pp. 2331-2340

MODELING OF LONG-RANGE MIGRATION OF BORON INTERSTITIALS

Oleg Velichko¹ and Olga Burunova²

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
6, P.Brovki str., Minsk, 220013 Belarus

¹Tel. +375296998078, E-mail: oleg_velichko@lycos.com

²Tel. +375296123329, E-mail: olga-burunova@yandex.ru

A model of the interstitial migration of ion-implanted dopant in silicon during low-temperature thermal treatment has been formulated. It is supposed that the boron interstitials are created during ion implantation or at the initial stage of annealing. During thermal treatment a migration of these impurity interstitials to the surface and in the bulk of a semiconductor occurs. On this basis, a simulation of boron redistribution during thermal annealing for 35 minutes at a temperature of 800 °C has been carried out. The calculated boron profile agrees well with the experimental data. A number of the parameters describing the interstitial diffusion have been derived. In particular, the average migration length of nonequilibrium boron interstitials is equal to 0.092 μm at a temperature of 800 °C. To carry out modeling of ion-implanted boron redistribution, the analytical solutions of nonstationary diffusion equation for impurity interstitials have been obtained. The case of Dirichlet boundary conditions and the case of reflecting boundary on the surface of a semiconductor have been considered.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА МЕЖУЗЕЛЬНОЙ ДИФфуЗИИ ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННОГО БОРА

О.И. Величко¹, Н.В. Княжева²

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

¹тел. +375296998078, E-mail: oleg_velichko@lycos.com

²тел. +375292165139, E-mail: kniazhava@gmail.com

Разработана модель межзельной диффузии ионно-имплантированного бора в кремнии при быстрых термических отжигах секундной длительности предварительно аморфизованных слоев. Предполагается, что межзельные атомы бора непрерывно генерируются в процессе отжига вследствие образования, перестройки или распада кластеров атомов примеси в ионно-имплантированных слоях с концентрацией примеси выше предела растворимости, а также в результате действия упругих напряжений, возникающих вследствие малости атомного радиуса бора по сравнению с атомным радиусом кремния. На этой основе проведено моделирование процесса перераспределения ионно-имплантированного бора при термическом отжиге длительностью 60 секунд при температуре 850 °С. Рассчитанный профиль распределения атомов бора после термообработки хорошо согласуется с экспериментальными данными, что подтверждает адекватность разработанной модели. Определен ряд параметров межзельной диффузии, в частности средняя длина пробега неравновесных межзельных атомов бора, равная 12 нм. Также установлено, что приблизительно 1.94 % атомов бора переходят в межзельное положение, участвуют в быстрой миграции и затем опять становятся неподвижными, переходя в положение замещения или образуя электрически неактивные комплексы с дефектами кристаллической решетки.

Введение

Для создания современных интегральных микросхем с ультравысокой степенью интеграции (ULSI) предполагается использовать методы легирования посредством низкодозной ионной имплантации с последующим быстрым отжигом имплантированных слоев. Конечные распределения атомов электрически активных примесей определяются в этом случае как параметрами имплантации, так и процессами диффузии и кластерообразования, протекающими при быстром термическом отжиге. Основной примесью, применяемой для создания высоколегированных областей p^+ -типа, является бор. Как известно, процесс имплантации ионов бора имеет ряд особенностей. Так, высокодозная имплантация ионов бора приводит к созданию слоев, содержащих большое количество постимплантационных дефектов. В то же время образование аморфного слоя не происходит. Поэтому, в технологии ULSI перед имплантацией бора осуществляют имплантацию более тяжелых ионов примесей IV группы (Si, Ge), которая обеспечивает образование аморфного слоя. Типичный профиль распределения концентрации бора после отжига при температуре 850 °С аморфного слоя, созданного имплантацией ионов Ge, представлен на Рис.1. Экспериментальные данные взяты из работы [1]. Подложки имплантировались ионами Ge с энергией 32 кэВ и дозой $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, что имеет следствием создание аморфного слоя глубиной 55 нанометров. После внедрения Ge подложки имплантировались ионами бора с энергией 500 эВ и дозой $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Затем проводился отжиг длительностью 60 с. Распределение общей концентрации бора определялось методом вторичной ионной масс-спектропии (ВИМС).

Поскольку имплантация бора проводится в предварительно созданный аморфный слой, на начальной стадии отжига происходит его твердофазная рекристаллизация, в результате кото-

рой удаляются дефекты, локализованные в пределах этого слоя. Оставшаяся часть постимплантационных дефектов расположена за пределами границы области рекристаллизации, то есть на глубине примерно 0.055 мкм и более, что подтверждается данными [1]. Значительная часть атомов бора занимает положение замещения, причем их концентрация превышает предел растворимости.

Концентрация бора, мкм³

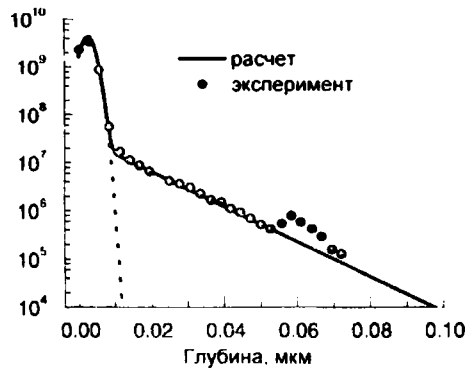


Рис.1. Рассчитанное распределение атомов бора в кремнии после отжига длительностью 60 с при температуре 850 °С. Пунктирная кривая — рассчитанное распределение бора после имплантации. Экспериментальные данные (*) взяты из работы Hamilton et al. [1].

Из Рис.1 видно, что даже при весьма низкой температуре последующего отжига имеет место диффузия атомов бора в области с концентрацией меньше $2 \cdot 10^7 \text{ мкм}^3$. Существующие программы моделирования процессов легирования кремния (см. например, [2,3]) не описывают этого явления. В работе [4] было предположено, что образование "хвостов" в области низкой концентрации примесных атомов при перераспределении ионно-имплантированной примеси есть след-

ствии длиннопробежной миграции неравновесных межузельных атомов примеси. Используем предположение о межузельной миграции для расчета процесса перераспределения ионно-имплантированного бора при быстром низкотемпературном отжиге, представленного на Рис.1.

Модель процесса межузельной диффузии

Как показывают данные [5], твердофазная рекристаллизация аморфного слоя в случае последующей имплантации ионов бора также имеет ряд особенностей. Так, процесс низкотемпературной рекристаллизации не приводит к 100 % активации бора при высоких дозах имплантации. Действительно, в работе [5] было обнаружено, что в результате твердофазной рекристаллизации при температуре 600 °С в случае концентрации примеси выше $3.5 \cdot 10^8 \text{ мкм}^{-3}$ происходит образование электрически неактивного бора. Это значение концентрации существенно выше предела растворимости бора C_{sol}^B , который для рассматриваемой температуры отжига 600 °С составляет $5.63 \cdot 10^6 \text{ мкм}^{-3}$ [6]. Таким образом, часть атомов примеси является электрически неактивной, образуя кластеры атомов бора с дефектами кристаллической структуры, в качестве которых обычно рассматриваются межузельные атомы кремния [7]. Следует ожидать, что описанное явление будет иметь место и для рассматриваемой температуры отжига 850 °С. Предел растворимости бора C_{sol} для данной температуры равен $4.88 \cdot 10^7 \text{ мкм}^{-3}$ [6]. Как видно из Рис.1, это значение значительно меньше максимальной концентрации примесных атомов после имплантации ионов $C_m \approx 4.44 \cdot 10^9 \text{ мкм}^{-3}$. Следовательно, для рассматриваемого процесса отжига существенная доля атомов бора является электрически активной после твердофазной рекристаллизации, находясь выше предела растворимости, а другая значительная часть бора электрически неактивна, будучи связанной в кластеры. Как показывают данные [5], при температурах отжига выше 750 °С происходит деактивации атомов бора, то есть атомы примеси, концентрация которых превышает предел растворимости, также начинают связываться в кластеры. Таким образом, для рассматриваемого процесса отжига при 850 °С сразу после рекристаллизации имеет место образование новых кластеров атомов бора в дополнение к уже имеющимся. Кроме того, может происходить перестройка уже имеющихся кластеров, например в результате созревания по Оствальду (Ostwald ripening) [8]. Суть этого процесса заключается в распаде кластеров малого размера и увеличении количества кластеров более крупных размеров. В результате такого распада или перестройки часть примесных атомов может перейти в межузельное положение [9]. Кроме того, в приповерхностном слое глубиной 0.005 мкм возникают упругие напряжения, поскольку атомный радиус бора $r_A^B = 0.095 \text{ нм}$ меньше атомного радиуса кремния

$r_A^{Si} = 0.134 \text{ нм}$. Согласно [10] это явление приводит к генерации межузельных атомов.

В данной работе предполагается, что в области, где концентрация атомов имплантированного бора превышает предел растворимости, происходит генерация неравновесных межузельных атомов примеси. Генерация этих неравновесных частиц происходит в результате образования, перестройки или распада кластеров атомов бора, а также вследствие действия упругих напряжений. Поскольку генерация неравновесных межузельных атомов бора происходит непрерывно, используем для описания генерации, диффузии и рекомбинации межузельных атомов бора систему уравнений, приведенную в [11]. Применительно к рассматриваемому процессу диффузии бора эта система имеет следующий вид:

Закон сохранения неподвижных атомов примеси

$$\frac{\partial C^I(x,t)}{\partial t} = \frac{C^M(x,t)}{\tau^M} - G^M(x,t), \quad (1)$$

Уравнение диффузии неравновесных межузельных атомов бора

$$\frac{\partial^2 C^M}{\partial x^2} - \frac{C^M}{L_{AI}^2} + \frac{\tau^M G^M(x,t)}{L_{AI}^2} = 0 \quad (2)$$

где C^I — суммарная концентрация атомов примеси в положении замещения и связанных в кластеры (неподвижные атомы примеси) C^M — концентрация неравновесных межузельных атомов примеси; L_{AI} и τ^M — средняя длина пробега и среднее время жизни неравновесных межузельных атомов примеси, соответственно; G^M — скорость генерации межузельных атомов бора.

Добавим к уравнению (2) условие непротекания на поверхности полупроводника и граничное условие первого рода в объеме. Чтобы описать пространственное распределение скорости генерации межузельных атомов бора, используем распределение Гаусса

$$G^M(x,t) = g_m \exp\left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right] \quad (3)$$

где g_m — максимальное значение скорости генерации межузельных атомов бора в единице объема полупроводника; R_p и ΔR_p — средний проективный пробег ионов бора и стратглинг проективного пробега, соответственно.

Результаты моделирования

Используем для расчета распределения атомов ионно-имплантированного бора после термического отжига аналитическое решение краевой задачи (1), (2), полученное в [11]. Результаты

проведенного расчета представлены на Рис.1 сплошной линией. Как видно из Рис.1, рассчитанный профиль распределения бора находится в хорошем согласии с экспериментальными данными [1]. Отклонение результатов расчета от экспериментальных данных на глубинах больших 0.055 мкм и более связано с поглощением междузельных атомов бора постимплантационными дефектами, оставшимися после твердофазной рекристаллизации. При расчете были использованы следующие значения параметров модели: параметры, задающие начальное распределение атомов бора: $R_p = 2.6$ нм; $\Delta R_p = 1.8$ нм и параметры, описывающие процесс междузельной диффузии: средняя длина пробега междузельных атомов бора $i^{AI} = 12$ нм; значение скорости генерации неравновесных междузельных атомов примеси в максимуме распределения $g_m = 1.56 \times 10^6$ мкм⁻³с⁻¹.

Заключение

Проведено моделирование процесса перераспределения ионно-имплантированного бора при термическом отжиге длительностью 60 секунд при температуре 850 °С. Рассчитанный профиль распределения атомов бора после термообработки хорошо согласуется с экспериментальными данными. Определен ряд параметров междузельной диффузии, например, средняя длина пробега неравновесных междузельных атомов бора равна 12 нм при температуре 850 °С. Также установлено, что приблизительно 1.94 % атомов бора переходят в междузельное положение, уча-

ствуют в быстрой миграции и затем опять становятся неподвижными, переходя в положение замещения или образуя неактивные комплексы с дефектами.

Список литературы

1. Hamilton J. J., Kirkby K. J., Cowern N. E. B. et al. // Appl. Phys. Lett. - 2007. - 91. - Art. no. 092122.
2. TSUPREM-4 User's Manual. Version 2000.4. Avant! Corp. (Fremont, CA). 2000.
3. ATHENA. 2D process simulation software User's manual. Silvaco (Santa Clara, USA) 2004.
4. Величко О.И. // Ионная имплантация в полупроводниках и других материалах / Тез. докл. Междунар. конф. (Вильнюс, 27-29 сент. 1983 г.). Каунас: Изд. Каунасского политехн. ин-та имени А.Снечкуса. - 1983. - С.198
5. Landi E., Guimaraes S., Solmi S. // Appl. Phys. A. - 1987. - 44. - P.135.
6. Solmi S. Dopants in silicon: Activation and deactivation kinetics. In: Encyclopedia of Materials: Science and Technology, edited by K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilshner, et al. (Elsevier Science Ltd., 2001), P.2331-2340.
7. Bisognin G., De Salvador D., Napolitani E. et al. // Mat. Sci. Eng. B. - 2004. - 114-115. - P.88.
8. Claverie A., Colombeau B., Cristiano F. et al. // Nucl. Instrum. and Methods. in Phys. Res. B. - 2002. - 186. - P.281.
9. Величко О.И. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук, Институт электроники НАНБ, 1988. - 210 с.
10. Пантелеев В. А., Гугина Т. С., Окулич В. И. // Легирование полупроводников. - М.: Наука, 1982. - С.102
11. Velichko O. I., Sobolevskaya N.A. // Nonlinear Phenomena in Complex Systems. - 2008. - 11(3). - P.316.

MODELING OF INTERSTITIAL DIFFUSION OF ION-IMPLANTED BORON

Oleg Velichko¹ and Natallia Kniashava²

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
6, P.Brovki str., Minsk, 220013 Belarus

¹Tel. +375296998078, E-mail: oleg_velichko@lycos.com

²Tel. +375292165139, E-mail: kniashava@gmail.com

A model of the interstitial diffusion of ion-implanted boron during rapid thermal annealing of silicon layers previously amorphized by implantation of germanium has been proposed. It is supposed that the boron interstitials are created continuously during annealing due to generation, dissolution, or rearrangement of the clusters of impurity atoms which are formed in the ion-implanted layers with impurity concentration above the solubility limit. The local elastic stresses arising due to the difference of boron atomic radius and atomic radius of silicon also contribute to the generation of boron interstitials. A simulation of boron redistribution during thermal annealing for 60 s at a temperature of 850 °C has been carried out. The calculated profile agrees well with the experimental data. A number of the parameters of interstitial diffusion have been derived. In particular, the average migration length of nonequilibrium boron interstitials is equal to 12 nm. It was also obtained that approximately 1.94 % of boron atoms were converted to the interstitial sites, participated in the fast interstitial migration, and then became immobile again transferring into a substitutional position or forming the electrically inactive complexes with crystal lattice defects.

ПРЫЖКОВЫЙ ПЕРЕНОС ЗАРЯДОВ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ В ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННЫХ СЛОЯХ КРЕМНИЯ

П. Венгерэк, П. Жуковски, Т.Н. Колтунович, П. Билевич
Люблинский технический университет, Люблин, (Польша)

В работе исследованы частотные и температурные зависимости емкости и проводимости слоев кремния p-типа, имплантированных ионами Ne^+ с энергией 100 кэВ, дозой $2,2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Определены энергии активации проводимости и емкости для низкочастотной (100 Гц) и высокочастотной (100 кГц) стадий роста дополнительной поляризации и прыжковой проводимости. Полученные результаты согласуются с компьютерным моделированием по предложенной ранее модели прыжковой проводимости на переменном токе.

Введение

При облучении кремния высокоэнергетическими частицами (нейтроны, α -частицы, ионы) в нем накапливаются собственные радиационные дефекты, компенсирующие мелкие примеси. При длительном облучении достигается, как правило, предельное состояние, при котором уровень Ферми находится в середине запрещенной зоны, а кремний становится практически полуизолирующим, благодаря наличию больших концентраций радиационных дефектов, вносящих глубокие уровни в запрещенную зону. Большинство типов радиационных дефектов в кремнии является амфотерными, т.е. могут выступать как доноры, акцепторы а также, при низких температурах, оставаться нейтральными.

При повышении температуры появляется возможность прыжкового обмена электрона между соседними нейтральными дефектами, что приводит к появлению диполей и дополнительной термически активируемой поляризации кремния, облученного нейтронами [1] или ионами [2]. Модель статической дополнительной поляризации сильнодефектных полупроводников была предложена в работе [3] и развита в последующих работах [4-6].

В работах [7-9] нами была предложена модель прыжковой проводимости на переменном токе в сильнодефектных полупроводниках.

Из модели следует, что прыжковый обмен зарядами между потенциальными ямами нейтральных дефектов приводит к сильной частотной зависимости проводимости и емкости компенсированных облучением полупроводников. Основными параметрами модели являются время существования диполя τ (время до второго прыжка электрона) и вероятность второго прыжка в направлении противоположном направлению внешнего поля p . Вероятность возвращения электрона в потенциальную яму, из которой он выпрыгнул равна $(1-p)$.

Основные следствия модели хорошо согласуются с результатами экспериментов для имплантированных Si и GaAs [7, 8].

Целью настоящей работы было исследование проводимости и емкости на переменном токе (50 Гц - 5 МГц) кремния, легированного бором, облученного ионами Ne^+ с энергией 100 кэВ, дозой $2,2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

Измерения проводились в температурах от 80 К до 373 К. Образцы подвергались 15-минутному изохронному отжигу до температур 873 К.

Исследования неотожженных образцов приведены в работе [10].

Экспериментальные результаты и их анализ

На рис. 1 приведены частотные зависимости емкости, измеренные при разных температурах для образца, отожженного при 598 К.

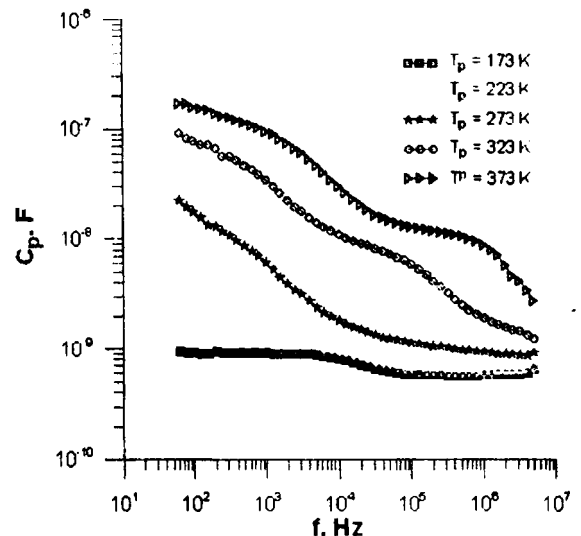


Рис. 1. Частотные зависимости емкости конденсатора, в котором диэлектриком является компенсированный облучением ионами слой кремния

Как видно из рисунка, увеличение температуры измерений (T_p) приводит к росту емкости. Кроме того, для $T_p > 273 \text{ К}$ видно, что на частотной зависимости емкости появляются две стадии дополнительной поляризации – низко- и высокочастотная. Низкочастотная стадия появляется уже при температурах ок. 173 К, а высокочастотная – примерно на 100 К выше.

Эти стадии связаны с двумя типами дефектов, с которых начинаются прыжки. Из температурных зависимостей емкости для низкочастотной стадии (измерения на частоте 100 Гц) и высокочастотной стадии (100 кГц) – см. рис. 2 и 3, определены энергии активации прыжков $\Delta E_{C1} \approx 0,31 \text{ эВ}$ и $\Delta E_{C2} \approx 0,39 \text{ эВ}$.

Небольшие величины дополнительной термически активируемой диэлектрической восприимчивости или даже ее полное отсутствие еще не означают, что прыжковый обмен отсутствует. В этом случае диполей может быть мало для заметного увеличения восприимчивости, но доста-

точно для увеличения проводимости на высоких частотах, что видно из рис. 4.

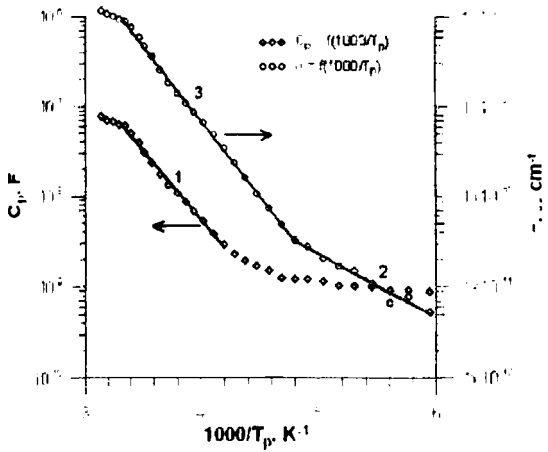


Рис. 2. Температурные зависимости емкости и проводимости измеренные на частоте 100 Гц

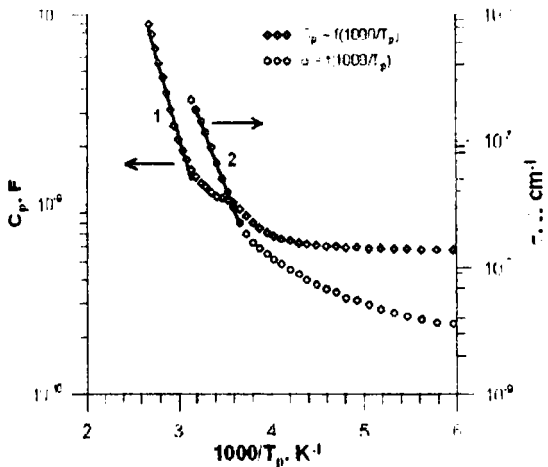


Рис. 3. Температурные зависимости емкости и проводимости измеренные на частоте 100 кГц

На рис. 5 приведены полученные из экспериментальной зависимости $\alpha(f)$ – рис. 4 значения частотного коэффициента $\alpha(f)$ входящего в зависимость [11]:

$$\sigma \sim f^i \quad (1)$$

На рис. 4 и 5 сплошными линиями приведены результаты численного моделирования частотных зависимостей проводимости и коэффициента α . Расчеты выполнены с использованием формул, приведенных в [9]. Как видно из рис. 4 и 5 наблюдается достаточно хорошее соответствие результатов эксперимента и расчетов, выполненных согласно предложенной нами модели.

Проведенные расчеты позволили определить время существования диполя $\tau = 4$ мкс и вероятность следующего прыжка электрона $p = 0,0011$. Из температурной зависимости проводимости для частоты 100 Гц (рис.2) определена энергия активации прыжков с дефекта, которая составляет $\Delta E_0 = 0,13$ эВ.

В области высших температур появляются, подобно как и для емкости, две стадии роста проводимости – низкочастотная и высокочастотная (рис. 6). Энергия активации низкочастотной

стадии $\Delta E_{,11} = 0,31$ эВ высокочастотной $\Delta E_{,12} = 0,39$ эВ (рис. 2, 3).

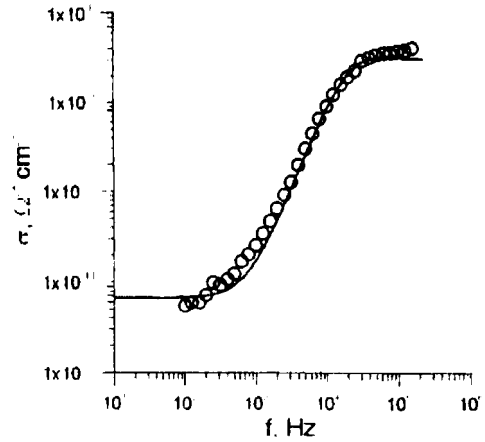


Рис. 4. Частотная зависимость проводимости. Температура измерений 173 К. Квадраты – экспериментальные значения, сплошная линия – результаты моделирования

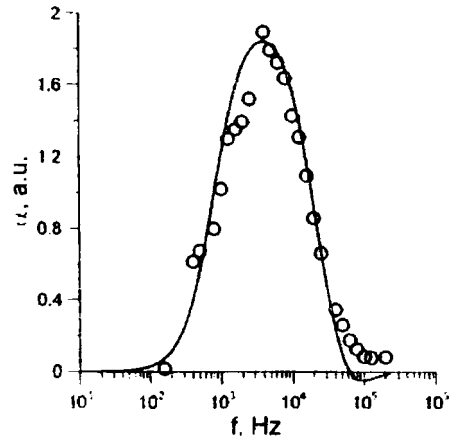


Рис. 5. Зависимость частотного коэффициента α от частоты. Кружки – экспериментальные результаты, сплошная линия – результаты моделирования

Следует отметить, что энергии активации, полученные из измерений емкости к проводимости совпадают в пределах погрешности. Это означает, что во время перескока электрона с дефекта на дефект наблюдается проводимость, а образовавшиеся в результате прыжка диполи увеличивают емкость.

Из кривых, представленных на рис. 6, численными методами получены значения частотных коэффициентов, приведенные на рис. 7.

Как видно из этого рисунка, для температур выше 173 К появляются два максимума на зависимостях $\alpha(f)$, причем первый максимум имеет ширину значительно превосходящую полученную моделированием [8]. Это означает, что в материале содержится несколько типов дефектов, имеющих близкие значения энергии активации а следовательно, различающихся временами существования диполей τ .

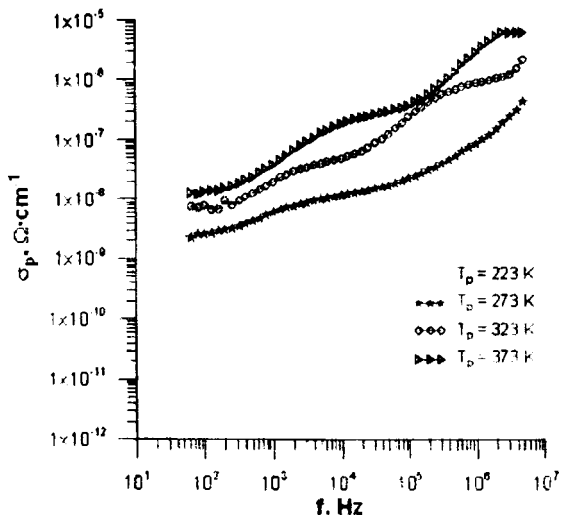


Рис. 6. Частотные зависимости проводимости ионно-имплантированного слоя кремния

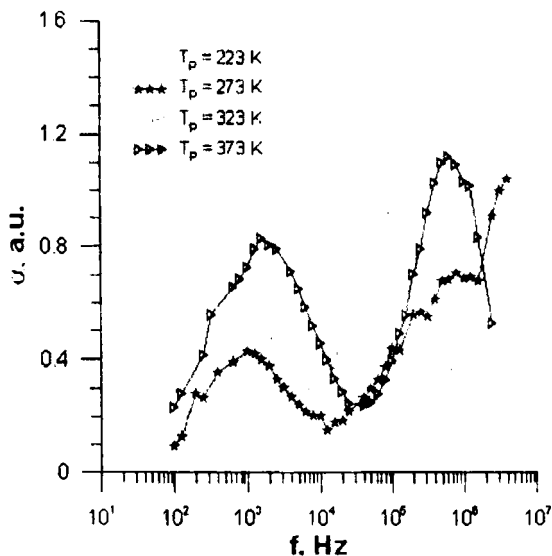


Рис. 7. Частотные зависимости коэффициента α полученные на основании данных приведенных на рис. 6

Заключение

В работе получены частотные зависимости емкости и проводимости слоя кремния, имплантированного ионами Ne^+ после изохронного отжига при $T = 598$ К. Установлено, что при температурах измерений $T_p < 173$ К в области низких частот (100 Гц) наблюдается прыжковая проводимость с энергией активации 0,13 эВ. Экспериментальные результаты согласуются с расчетами по ранее предложенной нами модели прыжковой проводимости на переменном токе.

JUMP TRANSFER OF CHARGES FOR ALTERNATING CURRENT IN ION-IMPLANTED SILICON LAYERS

P. Węgierek ¹⁾, P. Zukowski, T.N. Kołtunowicz, P. Billewicz
Lublin University of Technology, Lublin, Poland

The paper presents results of testing frequency and temperature dependences of capacity and conductivity in p-type silicon layers implanted with Ne^+ ions of 100keV energy and a dose of $2,2 \cdot 10^{14}$ cm⁻². Activation energy values have been determined for low-frequency (100 Hz) and high-frequency (100 kHz) increase stages of additional polarization and jump conductivity.

The obtained results are concordant with computer simulation performed according to the previously proposed model of jump conductivity for alternating current.

При температурах измерений $T_p \geq 173$ К в имплантированных слоях появляется дополнительная термически активируемая поляризация, а на частотных зависимостях емкости и проводимости видны две стадии – низкочастотная и высокочастотная, энергии активации для которых 0,31 и 0,39 эВ соответственно. Низкочастотная стадия связана, скорее всего, с прыжками с нескольких типов дефектов с близкими энергиями активации и соответственно, с различающимися временами существования диполей τ , что видно по уширению низкочастотного максимума зависимости коэффициента α .

Список литературы

- Zukowski P., Kantorow S.B., Kiszczak K., Mączka D., Rodzik A., Stelmakh V.F., Czarniecka-Such E.: *Study of the Dielectric Function of Silicon Irradiated with a Large Dose of Neutrons*. Phys. Stat. Sol. (a), vol.128, 111, 1991.
- Zukowski P., Partyka J., Węgierek P.: Effect of ion implantation and annealing on the dielectric properties of silicon // Phys. Stat. Sol. (a), vol.159. p. 509-515, 1997.
- Zukowski P., Kantorow S.B., Kiszczak K., Mączka D., Rodzik A., Stelmakh V.F.: *Dokłady Akademii Nauk Białarusi*, v.37, p. 41, 1993.
- Zukowski P., Partyka J., Węgierek P.: Changes in permittivity of silicon implanted through an aluminum layer // *Nukleonika*. – 1999. – Vol. 44, № 2. – P. 285-288.
- Zukowski P., Partyka J., Węgierek P.: Jumping recharging in thin silicon layers implanted with ions and subuded to annealing // *Electron Technology*. – 1997. – Vol. 30. – P. 159-162.
- Партыка Я., Жуковский П., Венгерек П., Родзик А., Сидоренко Ю., Шостак Ю.: Температурная зависимость ширины зоны глубоких уровней в сильнодефектном кремнии // *ФТП*. – 2002. – Т. 36.
- Zukowski P., Kołtunowicz T., Partyka J., Węgierek P., Komarov F.F., Mironov A.M., Butkiewith N., Freik D.: Dielectric Properties and Model of Hopping Conductivity of GaAs Irradiated by H^+ Ions. *Vacuum*, 2007, 81, p.1137-1140-272.
- Zukowski P., Węgierek P., Partyka J., Kowalski M., Kołtunowicz T.: High-Temperature Hopping Conductivity in Irradiated Silicon Ions at Alternating Current. 7-th International Conference IRS, Minsk, Belarus, 2007, p.109-113.
- Zukowski P., Kołtunowicz T., Partyka J., Węgierek P., Kolasik M., Larkin A.V., Fedotova J.A., Fedotov A.K., Komarov F.F., Vlasukova L.A.: Model przewodności skokowej i jego weryfikacja dla nanostruktur wytwarzanych technikami jonowymi, *Przegląd Elektrotechniczny*, nr 3/2008, s. 247 – 249.
- Węgierek P., Zukowski P., Billewicz P.: Temperature Testing of Radiation Defect Activation Energy in Strongly Defected Silicon. 6th International Conference NEET 2009, Zakopane, Poland, 2009, p. 159.
- Mott N.F., Davis E.A.: *Electronic process in non-crystalline materials*. Clarendon Press, Oxford, 1979.

ПРОЦЕССЫ ПОСТУПЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВА ЛАТУННЫХ СПЛАВОВ В ПЛАЗМУ, ВОЗБУЖДАЕМУЮ СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Е.С. Воропай, К.Ф. Ермалицкая

Белорусский государственный университет, 220030, пр. Независимости, 4, Минск, 209-55-56, voropay@bsu.by, ermalitskaya@biz.by

Исследована динамика процессов поступления компонентов латунных сплавов в эрозионную плазму под воздействием сдвоенных лазерных импульсов с микросекундными межимпульсными интервалами. Сделаны выводы о процессах, происходящих в распространяющейся лазерной плазме и на поверхности твердого тела, в течение межимпульсного интервала и приводящих к изменению в механизме лазерной абляции многокомпонентных сплавов. Предложена качественная модель, описывающая взаимодействие сдвоенных лазерных импульсов с поверхностью латуни.

Введение

Процессы взаимодействия мощного оптического излучения с поверхностью твердого тела описываются в рамках различных моделей лазерной абляции: тепловой, гидродинамической, фотофизической [1]. Границы применения каждой модели определяются параметрами лазерного излучения. В литературе широко освещен вопрос формирования лазерной плазмы под воздействием наносекундных импульсов [2].

Одним из перспективных направлений развития лазерных технологий является использование сдвоенных лазерных импульсов, сдвинутых друг относительно друга во времени, для модификации поверхности твердого тела и расширения возможностей лазерного спектрального анализа. Главным отличием данного метода является тот факт, что второй лазерный импульс взаимодействует как с поверхностью твердого тела, так и с частицами вещества, испаренными первым импульсом.

Изменение условий воздействия излучения на поверхность твердого тела при переходе от одиночных импульсов к сдвоенным приводит к изменению процессов поступления вещества в эрозионную плазму. Целью данной работы было исследование процессов поступления компонентов латуни (меди и цинка) в эрозионную плазму, возбуждаемую сдвоенными лазерными импульсами с микросекундными межимпульсными интервалами.

Основная часть

Для исследования процессов поступления меди и цинка из латуни в эрозионную плазму использовался лазерный двухимпульсный спектрометр LSS-1 (производство LOTIS-TII) [3]. Источником испарения вещества образца и возбуждения спектра служит Nd:YAG лазер с длиной волны излучения 1064 нм и частотой следования импульсов 10 Гц. Длительность лазерных импульсов составляет 15 нс, энергия импульсов изменяется от 10 до 100 мДж, межимпульсный интервал между сдвоенными импульсами – от 0 до 100 мкс с шагом 1 мкс. Нулевой межимпульсный интервал соответствует одновременному воздействию на поверхность двух лазерных импульсов, что можно рассматривать как одиночный импульс, мощность которого равна суммарной мощности сдвоенных импульсов.

Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при нормальном давлении.

Объектом исследования являлся стандартным образец латунных сплавов ЛС59 №150, концентрация меди в котором составляет 58,74 %, цинка - 37,8 %.

Для исследования процессов поступления меди и цинка в эрозионную плазму под воздействием сдвоенных лазерных импульсов была динамика интенсивностей спектральных линий Cu $\lambda=324,754$ нм и Zn $\lambda=334,502$ нм с числом импульсов в точку N на поверхности латуни при различных значениях межимпульсного интервала Δt (рис. 1).

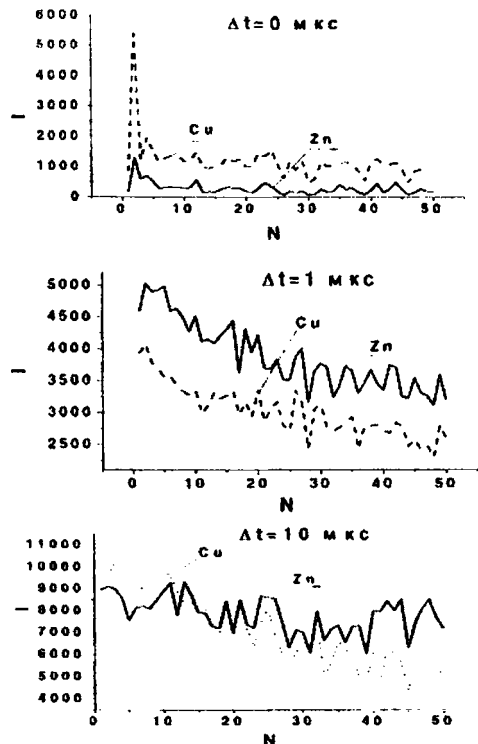


Рис. 1. Динамика интенсивности спектральных линий меди и цинка в плазме, образовавшейся при лазерной абляции латунных сплавов сдвоенными импульсами с различными Δt

Резкое увеличение интенсивности спектральных линий при переходе от одиночных лазерных импульсов сдвоенным обусловлен процессами в плазме. Мощное оптическое излучение первого

импульса испаряет вещество с поверхности латуни, образовавшаяся плазма распространяется навстречу лазерному лучу. В процессе охлаждения плазмы происходит конденсация частиц и формируются многоатомные фрактальные комплексы. Излучение второго импульса взаимодействует как с поверхностью латуни, так и с кластерами. Теплота испарения и температура плавления последних значительно ниже, чем у массивных образцов. Таким образом, увеличение интенсивности спектральных линий вызвано поступлением атомов вещества в плазму из легкоплавких фрактальных комплексов.

Приведенные на рис. 1 данные свидетельствуют о том, что содержание элементов в фрактальных комплексах отличается от их концентрации в исходном образце латуни. Сравнение общего вида динамики интенсивностей спектральных линий элементов показывает, что эволюция состава и структуры кластеров продолжается в течение 10 мкс после воздействия первого импульса.

В ходе проведения эксперимента было определено, что максимальная интенсивность спектральных линий меди и цинка наблюдается при $\Delta t = 10$ мкс. Падение интенсивностей при дальнейшем увеличении Δt обусловлено двумя факторами. Во-первых, в процессе разлета за межимпульсный интервал большинство частиц успевают покинуть зону воздействия второго импульса. В результате столкновений в приповерхностной области значительная доля вещества осаждается обратно на поверхность.

При нулевом межимпульсном интервале соотношение между интенсивностями спектральных линий меди и цинка соответствует отношению концентраций данных элементов в исследуемом образце латуни. Это свидетельствует о преобладании теплового механизма лазерной абляции, при котором компоненты сплава поступают в лазерную плазму независимо друг от друга в виде отдельных атомов и ионов. При переходе к сдвоенным лазерным импульсам ситуация кардинально изменяется. Сдвиг второго лазерного импульса относительно первого на 1 мкс приводит к тому, что интенсивность линии цинка превышает интенсивность меди в 1,5 раза. По сравнению с одиночными импульсами интенсивность меди увеличилась в 3 раза, цинка – в 8-9 раз. Полученные данные свидетельствуют о том, что второй лазерный импульс испаряет фрактальные легкоплавкие комплексы из меди и цинка, и дополнительно возбуждает отдельные атомы Zn, испаренные первым импульсом.

При $\Delta t = 10$ мкс интенсивности спектральных линий меди и цинка сравниваются. Это означает, что второй лазерный импульс взаимодействует с эрозионной плазмой, концентрация цинка в которой превышает исходную в 1,5 раза.

Центрами конденсации фрактальных комплексов преимущественно являются ионы. Первый потенциал ионизации меди (7,73 эВ) ниже первого потенциала ионизации цинка (9,39 эВ). Следовательно, в лазерной плазме будет содержаться больше ионов Cu. Вероятность образования многоатомных комплексов из частиц одного элемента

значительно выше, чем из атомов и ионов разных видов. Таким образом, после воздействия первого импульса в плазме образуются фрактальные комплексы, состоящие в основном из меди, цинк будет присутствовать в виде отдельных частиц.

Для подтверждения того факта, что медь присутствует в плазме преимущественно в виде фракталов, были построены градуировочные графики в координатах логарифм интенсивности спектральной линии – логарифм концентрации. Для этого использовались стандартные образцы латунных сплавов ЛС59 №150-156, содержание меди в которых находится в пределах 58–72 %, цинка – 22-38 %. Градуировочные графики для Zn линейны при любых значениях межимпульсного интервала. Экспериментальные точки, полученные для Cu при $\Delta t \neq 0$, не могут быть аппроксимированы прямой в отличие от градуировочных графиков, построенных в относительных логарифмических координатах (рис. 2):

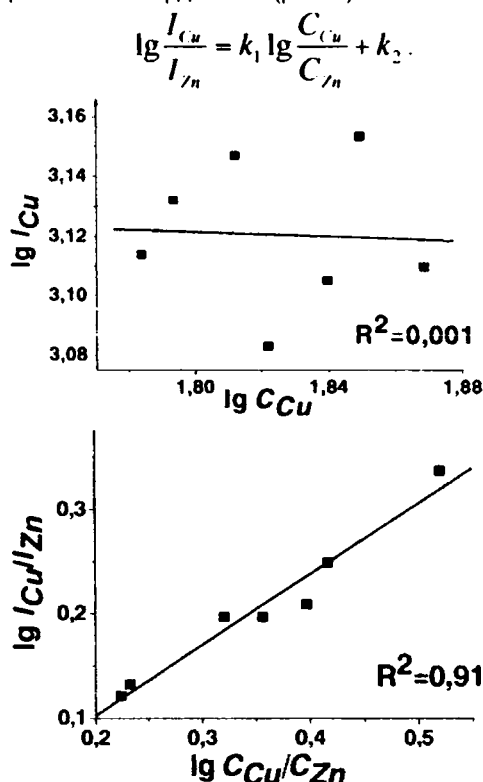


Рис. 2. Градуировочные графики для определения концентрации меди в латунях, построенные в стандартных и в относительных логарифмических координатах

Общий вид градуировочных графиков для определения концентрации меди в латунях построенных в относительных логарифмических координатах свидетельствуют о том, что в состав фрактальных комплексов входят и атомы цинка. Последние изменяют теплофизические свойства фракталов и влияют на процессы поступления атомов Cu в плазму под воздействием второго импульса.

Доля атомов цинка, входящих в состав фрактальных структур по отношению к общему числу частиц этого элемента в плазме невелика. Это подтверждает линейный вид градуировочных графиков для цинка, построенных в стандартных координатах.

Процессы поступления вещества многокомпонентных латунных сплавов в эрозионную плазму мы рассматривали в рамках тепловой модели лазерной абляции, т.е. мощное оптическое излучение испаряет с поверхности отдельные атомы и ионы. Однако, при исследовании динамики интенсивности спектральных линий необходимо принимать во внимание тот факт, с числом импульсов увеличивается глубина кратера на поверхности образца. При условии, что радиус пятна фокусировки равен глубине кратера, нарушается условие одномерности нагрева. В результате в эрозионную плазму начинает поступать жидкокапельная фаза из-за вымывания материала с боковых стенок струей пара, поднимающейся со дна кратера. Капли вылетают под углом к поверхности металлической мишени. Стенки кратера, в отличие от одномерной поверхности мишени, нагреваются и плавятся не только под воздействием поглощенного излучения лазера, существенное влияние оказывает лучистый и конвекционный теплообмен между паром и стенками лунки, а также конденсация пара. Возникающая при этой жидкая фаза вытесняется из кратера избыточным давлением паров.

Жидкокапельная фаза, поступающая в плазму из кратера, увеличивает коэффициент поглощения лазерного излучения. Таким образом, вещество латунных сплавов под воздействием двойных лазерных импульсов поступает в эрозионную плазму не только с поверхности и из фрактальных комплексов, но и из жидких капель. Кроме того, с увеличением глубины кратера возрастает и доля вещества испаренного излучением лазера и осевшего на стенки кратера. Общий вид динамики интенсивности спектральных линий при $\Delta t = 1$ мкс свидетельствует о том, что количество меди и цинка поступающего в плазму уменьшается с увеличением глубины кратера.

При значении межимпульсного интервала 10 мкс интенсивность меди падает с числом импульсов быстрее, чем интенсивность цинка. Это подтверждает факт образование многоатомных фракталов, состоящих преимущественно из меди. Легкие одиночные атомы цинка даже при увеличении глубины кратера обладают достаточными скоростями, чтобы вылететь за его пределы. Скорость тяжелых многоатомных медных комплексов ниже, а, следовательно, выше вероятность того, что за межимпульсный интервал они осадят на стенки кратера, и не будут взаимодействовать с излучением второго импульса.

Заключение

В ходе работы были исследованы процессы поступления меди и цинка из латунных сплавов в эрозионную плазму, возбуждаемую одиночными лазерными двойными импульсами. Было определено, что переход к двойным импульсам приводит к значительному увеличению интенсивности спектральных линий меди и цинка. Изменяется и механизм поступления вещества латуни в плазму, помимо испарения материала в поверхности образца необходимо принимать во внимание испарение многоатомных фрактальных комплексов и жидких капель, вытесненных из образовавшегося кратера избыточным давлением паров. Образующиеся при конденсации фрактальные комплексы состоят преимущественно из меди. Цинк поступает в плазму в основном в виде отдельных атомов и ионов.

Литература

1. Райзер Ю.П. Лазерная искра. – М.: Наука, 1974. – 308 с.
2. Bogaerts A., Chen Z. et al// Spectrochimica Acta Part B. – 2003. – 58. – С. 1867.
3. Воропай Е.С., Ермалицкая К.Ф.// Вестник БГУ. – 2008. – Сер. 1. №3. – С.31.

THE ENTRANCE PROCESSES OF SUBSTANCE OF BRASSES TO PLASMA EXCITED BY DOUBLE LASER PULSES

Y.S. Voropay, K.F. Ermalitskaya

*Belarusian State University, 220030, pr. Nezavisimosti, 4, Minsk, Belarus, tel. +375-17-209-55-56
voropay@bsu.by, emalitskaya@biz.by*

The dynamics of the entrance processes of substance of multicomponental brasses to plasma excited by laser pulses is investigated. Two types of laser excitation of brass spectrum were used: single and double pulses with microsecond interpulse delay. The entrance processes of the substance to the plasma were controlled by comparing intensity dynamics of copper and zinc spectral lines. Using double laser pulses provides higher line intensity comparing to the single pulse method but also changes the entrance processes and excitation conditions for copper. To perform quantitative analysis of brasses with the help of double laser pulses one should use relative logarithmic coordinates for a calibration curve for copper and a standard logarithmic coordinates for zinc.

ЭФФЕКТЫ ДАЛЬНОДЕЙСТВИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПРОТОНАМИ И АЛЬФА-ЧАСТИЦАМИ

А.А. Гроза, П.Г. Литовченко, Л.Г. Николаева, М.И. Старчик, В.И. Хиврич, Г.Г. Шматко
Институт ядерных исследований НАН Украины, 03680, Украина, г. Киев, проспект Науки 47;
тел.: (380 44) 525 14 56, факс: (380 44) 525 44 63, e-mail: interdep@kinr.kiev.ua

В монокристаллах кремния при исследовании действия облучения протонами с энергией $E = 6,8$ МэВ ($\Phi = (1 \pm 3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$), $E = 43$ МэВ ($\Phi = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$), $E = 50$ МэВ ($\Phi = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и альфа-частицами с энергией $E = 27,2$ МэВ ($\Phi = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) обнаружено радиационное воздействие за область торможения ионов ("эффекты дальнего действия"), что не объясняется существующей теорией ионной имплантации. Во всей этой области в слоях роста кристалла наблюдалось ускоренное образование термодиффектов при температуре на 50° более низкой, чем в области пробега протонов. При облучении альфа-частицами обнаружено образование периодической дефектной структуры в виде стенок дефектов перпендикулярных направлению движения ионного пучка, которая распространялась вглубь образцов и за область торможения ионов. Образование периодической дефектной структуры мы связываем с процессом самоорганизации, а распространение радиационного воздействия – с солитонным механизмом.

Введение

В многочисленных работах различными экспериментальными методами наблюдали радиационное действие ускоренных тяжёлых ионов на глубинах, которые в некоторых случаях на порядки превышали расчетные (проекционные) пробеги (R_p) ионов - это так называемый "эффект дальнего действия" (ЭД). Относительно действия лёгких ионов (протонов, альфа-частиц), которые не используются в технологии ионного легирования, особенности ЭД недостаточно изучены. Механизм его возникновения остается невыясненным [1–4].

Эффект дальнего действия является одним из кардинальных вопросов радиационного повреждения материалов. С одной стороны, распределение радиационных дефектов и имплантированных ионов по глубине составляет первостепенный технический интерес, поскольку во многих случаях эти сведения важны для радиационной модификации материалов. С другой стороны, исследование данного эффекта имеет важное фундаментальное значение для понимания природы взаимодействия облучения с веществом, которая в существующих моделях описывается упрощено. Существующие теории, в основу которых положено представление о парном взаимодействии быстрых частиц с атомами вещества, дают распределение радиационных дефектов только в области пробега и торможения ионов. Единой теории эффекта дальнего действия не существует до настоящего времени. При построении такой теории могут оказаться полезными экспериментальные данные о радиационном действии высокоэнергетических лёгких ионов на материалы на глубинах превышающих область их проникновения.

Эксперимент

Облучение монокристаллов кремния проводилось протонами с энергией $E = 6,8$ МэВ ($\Phi = 1 \pm 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$), $E = 43$ МэВ ($\Phi = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$), $E = 50$ МэВ ($\Phi = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и альфа-частицами с энергией $E = 27,2$ МэВ ($\Phi = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$), на ускорителях У-120 и У-240 Института ядерных исследований НАН Украины. Температура образцов при облучении была $< 100^\circ \text{C}$.

Для получения топографического изображения поверхности областей, характеризующих радиационное дефектообразование, образцы разрезались на шайбы, которые после механической и химической обработки поверхности исследовались на металл-микроскопе визуально и в растровом электронном микроскопе (ISEM - 90). Поперечные сечения облучённых образцов кремния исследовались также методом рентгеновской топографии по Лангу на просвет.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Сразу после облучения протонами с энергией 6,8 и 43 МэВ на рентгеновских топограммах кремния, четко проявляется область страглинга (чёрно-белый контраст, характерный для напряжений в кристаллической решётке, которые возникают в области торможения протонов при 360 мкм и 9,4 мм, соответственно)

Радиационное воздействие после протонного облучения проявлялось в ускорении образования термодиффектов в слоях роста кристалла, которое в запробегной для протонов части образца было более интенсивным и наблюдалось при температуре на 50° более низкой, чем в пробегной.

В кремнии, облучённом протонами с энергией 6,8 МэВ, на растровых электронных микрофотографиях поперечного сечения образца обнаруживалась только одна светлая линия вблизи R_p , хотя при визуальном наблюдении на металл-микроскопе наблюдались две стенки дефектов – на глубинах 358 мкм и 645 мкм.

Облучение кремния альфа-частицами с энергией $E = 27,2$ МэВ флюенсом $\Phi = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при одинаковой проекционной глубине их проникновения, как и для 6,8 МэВ протонов ($R_p = 360$ мкм), при визуальном исследовании поперечного сечения облучённых образцов на металл-микроскопе обнаруживало образование восьми периодически расположенных стенок дефектов (см. первые два столбца в таблице 1).

На растровых электронных микрофотографиях поверхности поперечного сечения образцов, облучённых альфа-частицами, появлялись линии (см., например, рис. 1 и таблицу 1, последние три столбца), которые по их расстоянию от поверхности образца можно отнести к соответствующим

визуально наблюдаемым стенкам дефектов, обозначенным в первом столбце таблицы римскими цифрами.

Таблица 1. Расстояние стенок дефектов (в микро-нах) от поверхности образца со стороны облучения альфа-частицами при визуальном наблюдении на металл-микроскопе и положений линий на растровых электронных микрофотографиях поверхностей поперечных сечений образцов.

№ стенки	Расстояние стенок дефектов и линий на микрофотографиях от поверхности образца, мкм.			
	metal-mikr	образец № 1	образец № 2	образец № 3
I	132	150	145	140
II	242	282		
III	341	362	337	327
IV	380	385	380	352
V	423			441
VI	627	636	666	637
VII	720	674		
VIII	764			
		855	839	

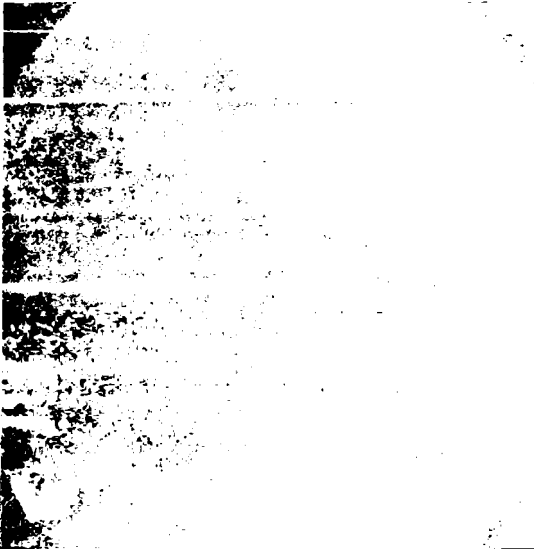


Рис. 1. Растровая электронная микрофотография поверхности поперечного сечения образца кремния № 3, облученного альфа-частицами ($E = 27.2 \text{ МэВ}$, $\Phi = 10^{17} \text{ см}^{-2}$, направление облучения – параллельно данной плоскости).

Для наглядности на рис. 2 приводим компьютерную фотометрию микрофотографии рис. 1. Интенсивность линий по сравнению с фоном (ΔI , в процентах) отложена по оси ординат, по оси абсцисс – расстояние (в микронах) от поверхности образца со стороны облучения. Положительные значения ΔI отвечают белым линиям на рис. 1, отрицательные – черным.

Природа и структура дефектов в "стенках" требует дальнейших исследований, однако, сопоставляя наши экспериментальные результаты с данными работы [5], можно предположить, что светлым линиям на рис. 1 и 2 соответствуют скопления дефектов вакансионного типа, темным – междоузельного. Соответствующая структура распространяется и в запробужную для ионов часть кристалла.

Таким образом, наши исследования показывают, что действие облучения высокоэнергетическими легкими ионами распространяется далеко в запробужную для ионов часть кристалла, т. е. наблюдается явный эффект дальнего действия.

Периодичность дефектной системы, наличие тонкой структуры (например, в области III) свидетельствует о волновом механизме ее образования. Однако известный автоволновой механизм [2] не может объяснить дальнего и сверхдальнего проникновения действия облучения в запробужную часть кристалла, ибо он предусматривает поддержание амплитуды распространения концентрационного фронта радиационных дефектов за счет пластической деформации. А по нашим данным [5] пластическая деформация в протонно облученных образцах происходит при температуре $\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$, которая значительно выше температуры образцов во время облучения. Вместе с тем, в работе [4] рассматривается другой механизм распространения радиационного действия, а именно – солитоноподобными импульсами. В случае больших флюэнсов облучения и высоких энергий ионов, использованных в нашей работе, при столкновении с поверхностью может генерироваться огромное число таких импульсов. Вероятно, в области торможения ионов будет генерироваться новая мощная волна импульсов. Благодаря высокой скорости распространения таких импульсов в кристалле, перенос энергии и ее перераспределение в объеме кристалла может реализоваться достаточно быстро.

По нашему мнению, солитоноподобный механизм распространения радиационного воздействия является более адекватным при наших условиях облучения и не противоречит другим известным волновым механизмам.

Формирование периодической дефектной структуры может найти объяснение в рамках синергетического подхода, как результат процесса самоорганизации [7, 8].

Заключение

При облучении монокристаллического кремния высокоэнергетическими протонами и альфа-частицами обнаружено радиационное воздействие и распространение периодической дефектной структуры в запробужную для ионов часть образцов ("эффекты дальнего действия"), что не объясняется существующей теорией ионной имплантации.

Радиационное воздействие при протонном облучении проявлялось в ускорении образования термодиффектов в слоях роста кристалла, которое в запробужной для ионов части образца происходило более интенсивно и при температуре на 50° более низкой, чем в пробужной.

При облучении альфа-частицами – обнаружено образование периодической дефектной структуры в виде стенок дефектов перпендикулярных направлению движения ионного пучка, которая распространялась и в запробезную часть кристалла.

Формирование периодической дефектной структуры может быть результатом процесса самоорганизации в облученном материале.

Предполагается, что реализовался солитонный механизм распространения радиационного воздействия на запробезную для ионов часть кристалла.

Список литературы

1. Тетельбаум Д.И., Баянкин В.Я. Эффект дальнего действия. // Природа. 2005, № 4, С. 9.
2. Апалькин А.С., Крылов П.Н., Шашкевич М.В. // Вестник Удмурдского Университета. 2005, № 4, с.141-152
3. Хмелевская В.С., Антошина И.А., Кордо М.Н. // Физика металлов и металловедение. 2007. Т. 103, № 6. С. 652
4. Псахье С.Г. Зольников К.П., Кадыров Р.И., Руденский Г.Е., Шаркеев Ю.П., Кузнецов В.М. // Письма в ЖТФ, 1999, Т. 25, вып. 6. С. 7
5. Kogler R., Peeva A., Werner P., Skorupa W., Gösele U // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (2001) В 175-177, P. 340
6. Гроза А.А., Литовченко П.Г., Старчик М.И. Эффекты радіації в інфрачервоному поглинанні та структурі кремнію. - К.: Наукова думка. 2006 - 124 с.
7. Сузаков В.И. Основы синергетики. – К.: В-во „Обереги”, 2001.– 287 с.
8. Селищев П.А. Самоорганизация в радиационной физике.– К.: ООО “Вид-во” Аспект – Полиграф”, 2004.- 239 с.

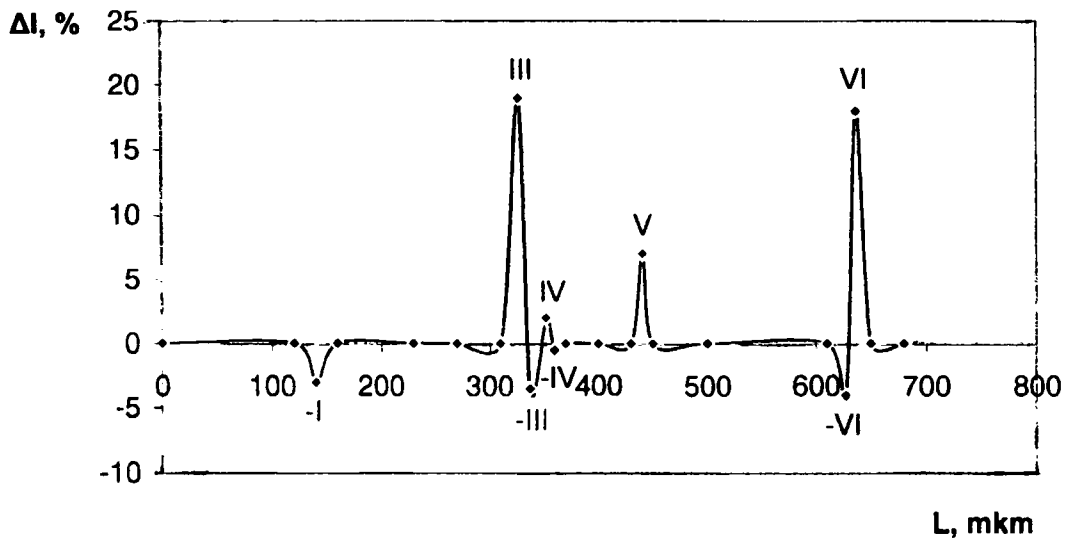


Рис. 2. Фотометрия растровой электронной микрофотографии (см. рис. 1) поверхности поперечного сечения образца кремния, облученного альфа частицами ($E = 27.2$ МэВ, $\Phi = 10^{17}$ см $^{-2}$).

LONG-RANGE EFFECTS IN PROTON AND ALPHA-PARTICLE IRRADIATED SILICON MONOCRYSTALS

A.A. Groza, P.G. Litovchenko, L.G. Nikolaeva, M.I. Starchik, V.I. Khivrich, G.G. Shmatko
 Institute for Nuclear Research National Academy of Sciences of Ukraine 03680, Ukraine; Kyiv, prospect Nauky 47
 phone: (380 44) 525 14 56, fax: (380 44) 525 44 63, e-mail: interdep@kinr.kiev.ua

The radiation effects in silicon monocrystals were studied after irradiation by protons with energy $E = 6.8$ MeV ($F = (1 \div 3) \cdot 10^{17}$ cm $^{-2}$), $E = 43$ MeV ($F = 1 \cdot 10^{17}$ cm $^{-2}$), $E = 50$ MeV ($F = 5 \cdot 10^{16}$ cm $^{-2}$) and alpha-particles with energy $E = 27.2$ MeV ($F = 1 \cdot 10^{17}$ cm $^{-2}$). The radiative forcing was found in the region far beyond the ion stopping area ("long-range effects") which was not considered in the ion implantation theory frame.

The more intensive formation of thermal defects in the crystal growth layers of this region was observed at a temperature of 50 ° lower than in the proton run region. In the case of alpha particles the periodic defect structure in the form of wall defects perpendicular to the direction of propagation of ion beam was detected to be formed which extended deep into the sample and beyond the ion stopping.

The periodic defect structure formation may be the result of self-organization in irradiated crystals. The assumption is made about soliton mechanism of radiative forcing.

МИКРОТВЕРДОСТЬ И ПАРАМЕТРЫ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ЗАКАЛЕННОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ КСЕНОНА

С.И. Жукова, В.М. Анищик, Е.А. Солдатенко

Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4
220030 Минск, Беларусь. Тел. +375172095590, e-mail: Zhukova@bsu.by

Исследовано влияние имплантации ионов ксенона с энергией 167 МэВ в интервале доз $5 \cdot 10^{12}$ - 10^{14} см⁻² на структурно-фазовое состояние закаленного алюминиевого сплава Д16. Используются методы рентгеноструктурного анализа и измерения микротвердости. Показано, что при имплантации происходят радиационно-стимулированные процессы распада пересыщенного твердого раствора с выделением упрочняющих фаз.

Введение

Использование высокоэнергетической ионной имплантации для модификации приповерхностных слоев металлов и сплавов представляет научный и практический интерес, поскольку толщина модифицированных слоев может достигать десятки микрометров, а физика развивающихся в них процессов еще недостаточно изучена. Кроме того, особое значение имеет установление механизмов наблюдаемых при малых повреждающих дозах (10^3 - 10^2 сна) радиационно-стимулированных структурно-фазовых превращений в дисперсионно твердеющих сплавах [1,2].

Основная часть

Объект исследования дисперсионно твердеющий сплав Д16, относящийся к системе алюминиевых сплавов Al-Cu-Mg, закаливался от T=758 К в воду. Имплантация ионов ксенона с энергией 167 МэВ до доз $5 \cdot 10^{12}$, 10^{13} и 10^{14} см⁻² проводилась при комнатной температуре. Микротвердость измерялась по методу Виккерса при нагрузке на индентор 0,2Н, глубина проникновения индентора при этом не превышала 4 мкм. Рентгеноструктурные исследования проведены в медном излучении. Анализировалось физическое уширение дифракционных линий 200 и 422 методом аппроксимации. Расчет с помощью программы SRIM показал, что проективный пробег ионов ксенона в исследуемом сплаве составляет 17,3 мкм. На анализируемых при микровдавливании глубинах уровень потерь энергии ионов практически не изменяется, при этом неупругие потери

энергии превышают упругие более чем в 1000 раз. На рис.1 приведена глубинная зависимость сечения дефектообразования при внедрении ионов ксенона в сплав, рассчитанная с учетом потерь энергии только при упругих взаимодействиях ионов с атомами мишени, откуда следует, что избранный интервал доз имплантации соответствует повреждающим дозам 10^3 - 10^2 сна на глубину 4 мкм.

На рис.2 представлена микроструктура закаленного образца, полученная с помощью растворяющей электронной микроскопии. Исходное состояние сплава соответствует пересыщенному твердому раствору с нерастворимыми включениями, образующимися при кристаллизации.



Рис.2. Микроструктура закаленного сплава Д16 в исходном состоянии.

По данным рентгеноспектрального микроанализа включения темного цвета содержат Mg и Si, светлого - Fe и Cu.

Профиль дифракционной линии 422 матричного α - твердого раствора (рис.3) представляет собой хорошо разделенный дублет. Для имплан-

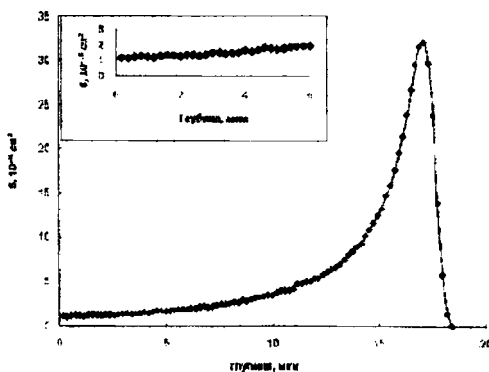


Рис.1 Зависимость сечения дефектообразования в сплаве Д16, имплантированном ионами ксенона с энергией 167 МэВ, от глубины проникновения

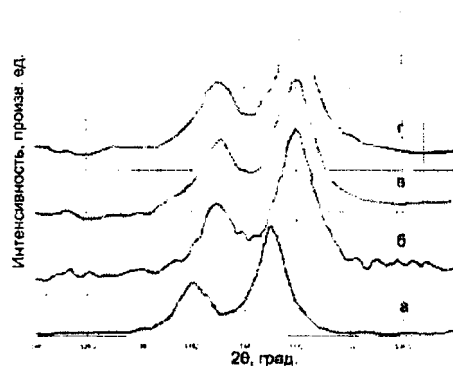


Рис.3. Профиль дифракционной линии 422 α -твердого раствора закаленного сплава до (а) и после имплантации ионов Хе до доз $5 \cdot 10^{12}$ (б), 10^{13} (в) и 10^{14} см⁻² (г).

тированного сплава наблюдается уширение линий и смещение положения их максимумов в сторону меньших углов.

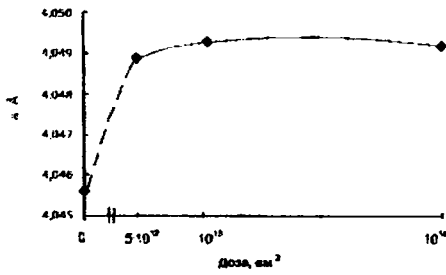


Рис.4. Зависимость параметра кристаллической решетки α -фазы от дозы облучения

Параметр a кристаллической решетки α -фазы определялся по положению обоих максимумов дублета. Точность определения составила $\Delta a = 0,0001 \text{ \AA}$. Изменение параметра решетки матрицы сплава представлено на рис.4.

Дозовые зависимости микротвердости и физического уширения дифракционной линии 422 α -фазы имплантированного сплава Д16 представлены на рис.5.

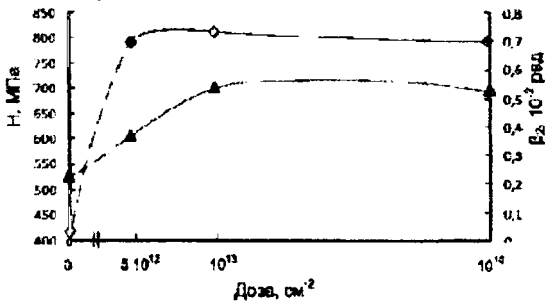


Рис.5. Дозовая зависимость микротвердости H (♦) и физического уширения β_{422} (▲) закаленного сплава Д16, имплантированного ионами ксенона.

В результате высокоэнергетической ионной имплантации наблюдается увеличение микротвердости почти в два раза и в избранном интервале доз практически не изменяется. Величина физического уширения β_{422} также возрастает в два раза и после дозы имплантации 10^{13} см^2 остается постоянной. Изменение параметра решетки коррелирует с изменением H и β . Анализ соотношения физического уширения $\beta_{422} / \beta_{222}$ показал, что уширение линий обусловлено только микронапряжениями, поэтому величина β_{422} характеризует микронапряжения кристаллической решетки α -фазы и, соответственно, микронапряжения в ней.

MICROHARDNESS AND PARAMETERS OF FINE STRUCTURE OF QUINCHED ALUMINIUM ALLOY IMPLANTED WITH XENON IONS

S.I. Zhukova, V.M. Anishchik, E.A. Soldatenko
Belarussian State University, 4, Nezaavisimost av., 220030, Minsk, Belarus
Tel. 209-55-90, e-mail: Zhukova@bsu.by

The phase-structure state of quenched aluminium alloy D16 implanted with xenon ions was studied. Ion energy and dose range were 167 MeV and $5.10^{12} \dots 10^{14} \text{ cm}^2$. X-ray and microhardness techniques were used. It was showed that during implantation radiation-induced decomposition of supersaturated solid solution with precipitation of the hardening phases.

Наблюдаемые изменения микротвердости и параметров тонкой структуры закаленного сплава могут быть связаны с радиационно-стимулированным распадом пересыщенного твердого раствора с выделением упрочняющих фаз.

На рис.6 представлены штрих-рентгенограммы исходного сплава Д16 до и после имплантации. Анализируемый интервал углов отражения соответствует наиболее интенсивным рефлексам фаз, определяющих процессы старения.

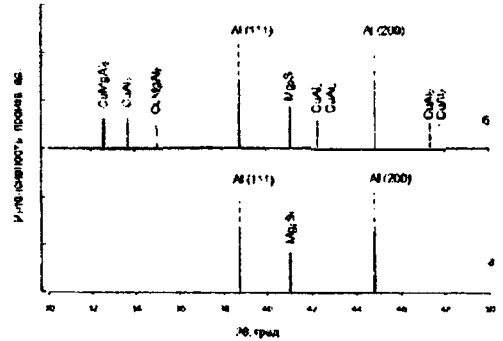


Рис.6. Штрих-рентгенограммы закаленного сплава Д16 до (а) и после (б) имплантации.

Рентгенограмма сплава в исходном состоянии содержит линии Al и Mg_2Si . После имплантации появляются дифракционные максимумы, соответствующие выделению упрочняющих фаз CuMgAl_2 и CuAl_2 . Фазовый состав имплантированного сплава в интервале исследуемых доз остается неизменным. Независимость исследуемых характеристик сплава в избранном интервале доз имплантации свидетельствует об установлении динамического равновесия между конкурирующими процессами роста и растворения выделившихся при имплантации упрочняющих фаз.

Заключение

При имплантации ионов ксенона с энергией 167 МэВ в интервале малых повреждающих доз ($10^{12} \dots 10^{14} \text{ см}^2$) в дисперсионно твердеющем закаленном сплаве Д16 наблюдается радиационно-стимулированный распад пересыщенного твердого раствора с выделением упрочняющих фаз.

Список литературы

1. Жукова С.И. и др. // Перспективные материалы. - 2008. - 6. - С. 75.
2. Анищик В.М., Жукова С.И. и др. // Доклады НАН Б. - 2005. - 49 - С. 58.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ДИСПЕРСИОННО ТВЕРДЕЮЩЕГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ КСЕНОНА

С.И. Жукова, В.М. Анищик, Е.А. Солдатенко

Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4
220030 Минск, Беларусь. Тел. +375172095590, e-mail: Zhukova@bsu.by

С помощью методов растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и измерения микротвердости исследовано структурно-фазовое состояние состаренного при $T=453\text{K}$ сплава Д16, имплантированного ионами ксенона с энергией 167 МэВ в интервале доз $5 \cdot 10^{12} - 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Показано, что при имплантации первоначально доминируют радиационно-стимулированные процессы растворения имеющихся в сплаве упрочняющих включений, а при увеличении дозы - процессы их выделения.

Введение

Работа является продолжением исследования стабильности структурно-фазового состояния дисперсионно твердеющих сплавов, имплантированных высокоэнергетическими ионами с малыми повреждающими дозами ($10^{-3} - 10^{-2} \text{ сна}$) [1].

Основная часть

Сплав Д16 после закалки в воду выдерживался при $T=453\text{K}$ в течение 1 часа для создания фазового состава, соответствующего восходящей ветви кривой старения. Основными метастабильными упрочняющими фазами являются включения CuMgAl_2 и CuAl_2 в матричном твердом растворе α .

Режим облучения и методика исследования приведены в [1].

На рис.1 представлена микроструктура сплава в исходном состоянии.

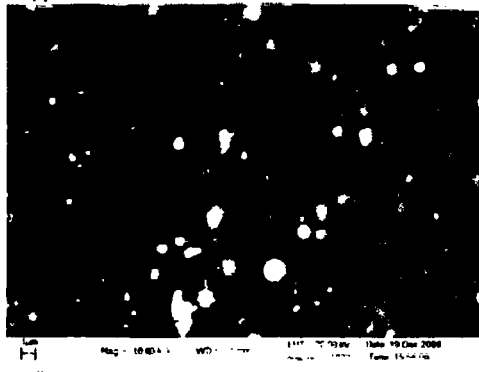


Рис.1 Микроструктура состаренного сплава Д16 в исходном состоянии

Включения темного и светлого цвета являются первичными выделениями, образующимися при кристаллизации сплава. Они имеют различный элементный состав. Распределение элементов по включениям представлено на рис.2. Включения светлого цвета содержат Cu и Fe , темного - Mg и Si . Кроме того, в сплаве присутствуют выделения пластинчатой формы, размеры которых достигают 300 нм. Эти включения соответствуют θ -фазе (рис.3).

Профиль дифракционной линии 422 α -фазы представляет собой разделенный K_α - дублет, который при увеличении дозы имплантации до

10^{14} см^{-2} превращается в широко размытую дифракционную линию. Угловые положения дифракционных максимумов при дозе $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ смещаются в сторону больших углов (рис.4).

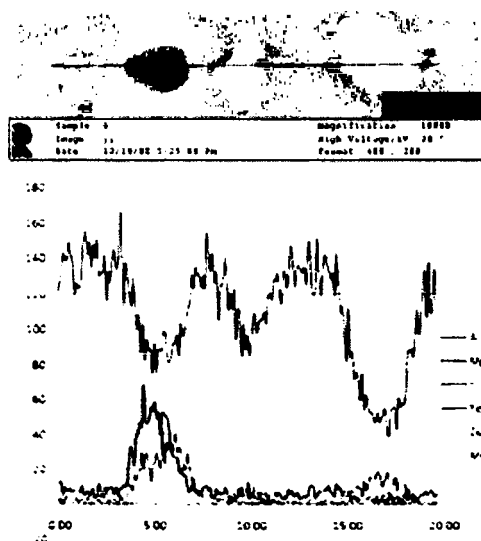


Рис.2 Распределение легирующих элементов в состаренном сплаве Д16

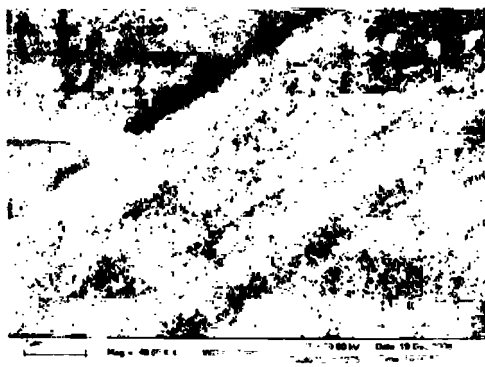


Рис.3 Включения пластинчатой формы в сплаве Д16 в исходном состоянии

Дозовые зависимости микротвердости H и величины физического уширения β представлены на рис.5, а на рис.6 - изменение параметра кристаллической решетки α -фазы.

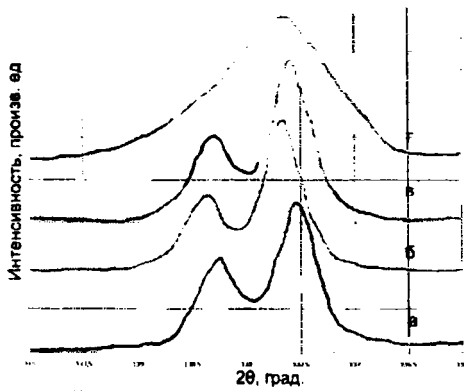


Рис.4 Профиль дифракционной линии 422α-фазы состаренного сплава до (а) и после имплантации ионов Хе до доз $5 \cdot 10^{12}$ (б), 10^{13} (в) и 10^{14} (г) см^{-2} .

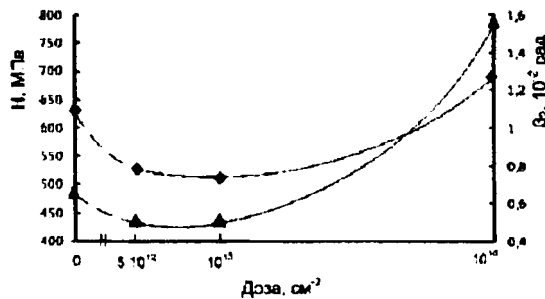


Рис.5 Зависимость микротвердости Н (◆) и величины физического уширения β422 (▲) сплава Д16 от дозы облучения.

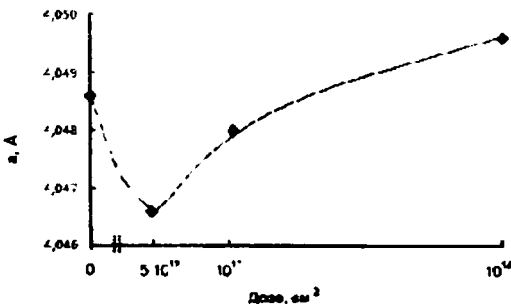


Рис.6 Зависимость параметра кристаллической решетки α-фазы состаренного сплава Д16 от дозы облучения.

Наблюдается хорошая корреляция между дозовыми зависимостями обсуждаемых характеристик сплава. Уменьшение H , β и a в при имплантации до дозы 10^{13} $\text{Xe}/\text{см}^2$ можно связать с радиационно-стимулированными процессами растворения упрочняющих включений, а увеличение при 10^{14} $\text{Xe}/\text{см}^2$ - с доминирующими процессами их выделения. Растворение имеющихся в сплаве включений приводит к пересыщению α-твердого раствора атомами Cu и Mg (это основные приме-

си, участвующие в процессе старения), что в свою очередь способствует стимулированию процессов распада α-твердого раствора при увеличении дозы имплантации.

На рис.7 представлены штрих-рентгенограммы сплава Д16 до и после имплантации. Анализ этих данных подтверждает высказанные предположения о механизмах, контролирующих наблюдаемые изменения H , β и a : количество дифракционных линий, соответствующих упрочняющим фазам при дозах имплантации $5 \cdot 10^{12}$ и 10^{13} см^{-2} уменьшается (рис.7 б), затем при увеличении дозы до 10^{14} см^{-2} количество этих линий и их интенсивность возрастают (рис.7в).

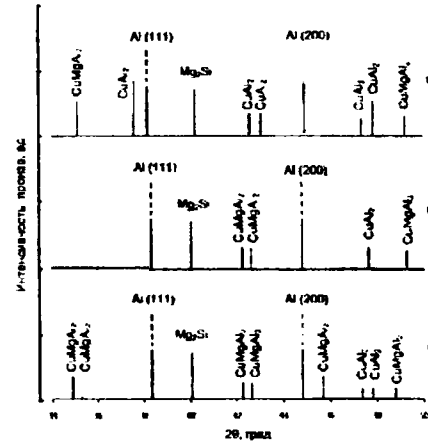


Рис.7 Штрих-рентгенограммы сплава Д16 до (а) и после имплантации ионов Хе дозами 10^{13} (б) и 10^{14} (в) см^{-2} .

Заключение

Таким образом, при высокоэнергетической имплантации ионов Хе в состаренный сплав Д16, содержащий в исходном состоянии выделения CuMgAl_2 и CuAl_2 , первоначально наблюдается эффект разупрочнения сплава, при увеличении дозы до 10^{14} см^{-2} - эффект упрочнения. Такой характер изменения свойств обусловлен сменой доминирующей роли радиационно-стимулированных процессов растворения имеющихся в исходном сплаве метастабильных фаз и развития процессов распада α-твердого раствора с выделением упрочняющих фаз.

Список литературы

1. Жукова С.И. и др. // Взаимодействие излучений с твердым телом. Материалы 8-ой Международной конференции. - Мн., 2009. - С.85

STRUCTURE-PHASE STATE OF DISPERSION HARDENING ALLOY D16 IMPLANTED WITH HIGH ENERGY XENON IONS

S.I. Zhukova, V.M. Anishchik, E.A. Soldatenko
Belarussian State University, 4, Nezaavisimost av., 220030, Minsk, Belarus
Tel. 209-55-90, e-mail: Zhukova@bsu.by

Using SEM, X-ray and microhardness techniques phase structural state age hardened D16 alloy implanted with 167 MeV xenon ions was studied. It was shown that the implantation firstly the decay of the hardening precipitations processes predominate and the following dose increasing leads to prevail of the precipitations processes.

ФОРМОИЗМЕНЕНИЯ ЧЕХЛОВ ОТРАБОТАННЫХ ТЕПЛОЫДЕЛЯЮЩИХ СБОРОК РЕАКТОРА НА БЫСТРЫХ НЕЙТРОНАХ БН-350

С.Б. Кислицин

Институт ядерной физики Национального ядерного центра республики Казахстан, 050032, Казахстан, г. Алма-Ата, ул. Ибрагимова 1, +7 (727) 386-52-61, skislitsin@inp.kz

Исследованы закономерности формоизменения чехловых шестигранных труб отработанных тепловыделяющих сборок (ТВС) реактора БН-350, изготовленных из конструкционных сталей аустенитного 12Х18Н10Т и 08Х16Н11М3 и феррито-мартенситного типа ЭП-450. На основе представлений о распухании и реакторной ползучести материала чехла оболочки ТВС и условий облучения в реакторе БН-350 проведен анализ механизмов ответственных за изгиб граней чехлов ТВС.

Введение

Известно, что в процессе длительной эксплуатации тепловыделяющих сборок (ТВС) в активной зоне атомного реактора происходят изменения геометрических размеров оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) и чехлов самих ТВС [1-3]. Возможными причинами изменения геометрических размеров могут быть радиационное распухание, термическое расширение, радиационная и термическая ползучесть конструкционного материала. Задачей настоящего исследования является выявление причин, приводящих к изменению геометрических размеров чехлов ТВС при эксплуатации в атомном реакторе.

Результаты профилометрических измерений изгиба граней шестигранных чехловых труб отработавших ТВС реактора БН-350

Образцы для профилометрических измерений вырезались с различных отметок по высоте чехловых труб отработанных ТВС реактора БН-350. Схема вырезки пластин размерами 50 мм × 10 мм × 2 мм из граней чехла ТВС показана на рис.1.

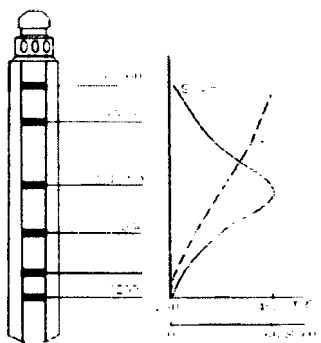


Рис. 1. Схема вырезки образцов, распределение температуры и дозы облучения по высоте чехла ТВС (б) $T^{\circ}\text{C}$ – температура; S , сна – доза облучения.

При осмотре оказалось, что все пластины, вырезанные из граней чехлов облученных сборок независимо от отметки по высоте, с которых они были вырезаны, имеют изгиб в направлении внешней поверхности чехла. Это иллюстрируется фотоснимком пластины на рис.2.



Рис. 2. Образец, вырезанный из грани чехловой трубы отработанной ТВС ЦЦ-19 (центральная сборка), отметка -300 мм, от центра активной зоны.

Для измерений прогиба пластин вдоль грани чехла (по дине пластины) было спроектировано устройство и разработана методика прямого измерения прогибов.

Измерения прогибов были выполнены на образцах конструкционных сталей ТВС различного типа: стали аустенитного типа 12Х18Н10Т и 08Х16Н11М3 (конструкционная сталь нового поколения) и стали феррито-мартенситного типа ЭП-450. Также следует отметить, что измерения проводились на образцах ТВС из различных мест активной зоны – центральных сборках (маркировка ЦЦ или Ц), наружного экрана (маркировка Н) и внутреннего экрана (маркировка В). Основное отличие состоит в температурах, при которых сборки эксплуатировались и набранных суммарных дозах облучения. Большую максимальную дозу облучения (до 80 сна для отметки «центр активной зоны») и соответственно большую скорость набора дозы (до 6×10^{-6} сна/с) имели сборки центральные, для экранных сборок максимальная доза облучения составляла $15 \div 20$ сна при скорости набора дозы $\sim 10^{-8}$ сна/с

Типичный результат измерений величины прогиба по длине пластины представлен на рис.3. Длина образца соответствует ширине грани чехла. Измерения проводились со стороны пластины соответствующей внешней поверхности грани чехла.

Общие выводы, которые можно сделать по проведенным измерениям прогиба следующий:

- Величина прогиба граней, как видно из рисунка 3 неравномерна по длине чехла;
- Максимумы величины прогиба граней не совпадают с центром активной зоны реактора и смещены в направлении минусовых отметок от центра активной зоны, см. рис.4. Так, например, для сборки ЦЦ-19 максимум приходится на отметку -160 мм, т.е. на 160 мм ниже центра активной зоны. Эта особенность присуща всем исследуемым образцам.

дованным чехлам независимо от условия эксплуатации и материала.

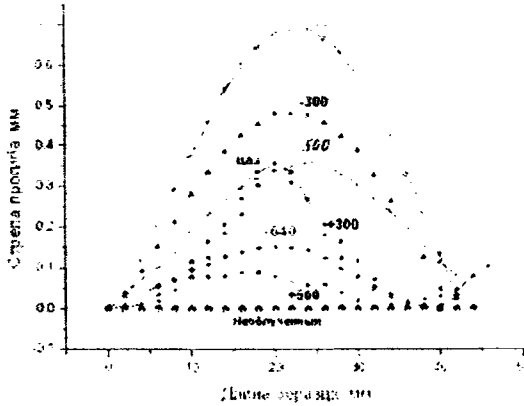


Рис.3. Прогиб граней чехла ТВС ЦЦ-19 с разных отметок.

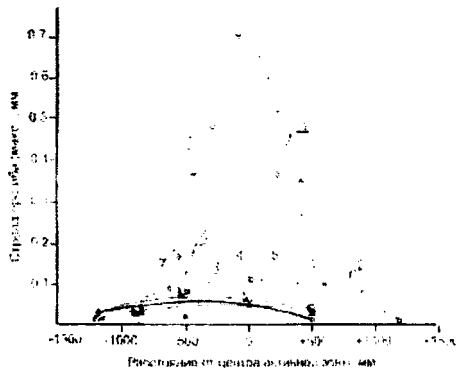


Рис.4. Зависимость максимальных значений прогиба от расстояния от центра активной зоны отработанных ТВС реактора БН-350. 1-ТВС ЦЦ-19, 2-ТВС Н-214/1, 3-ТВС Н-110 (все сталь 12Х18Н10Т); 4 – экспериментальная сборка 72626022390 (сталь ЭП-450); 5 –ТВС В-300 (сталь 08Х16Н1М3), 6 –ТВС Н-214/2 (сталь 08Х16Н1М3); 7 – ТВС Ц-197 (сталь 08Х16Н1М3).

• Максимальная величина прогиба грани чехла ТВС определяется комбинацией нескольких факторов – дозой облучения, а она как видно из рис.1 неравномерна по высоте топливной сборки, температурой облучения, которая, как тоже следует из рис.1 неравномерна по высоте сборки, избыточное давление теплоносителя также неоднородно по высоте сборки. Именно комбинация этих, а возможно и некоторых других факторов, приводит к тому, что зависимость величины прогиба граней от дозы и температуры носят немономонный характер, что иллюстрируется зависимостями величины прогиба от дозы облучения на рис.5.

Оценка вклада реакторной ползучести в изгиб грани чехла ТВС

Изгиб грани чехла ТВС обусловлен, по-видимому, в основном двумя процессами – радиационным распуханием и ползучестью материала. Оба эти процесса могут привести к выгибанию граней чехла ТВС и иметь нежелательные последствия – это может привести к заклиниванию сборки в активной зоне реактора и нарушению отвода тепла из активной зоны. Поэтому

расчеты прогиба грани чехла важны для оценок эксплуатационного ресурса т.е максимально допустимого прогиба с учетом набранной дозы облучения, температуры и других факторов.

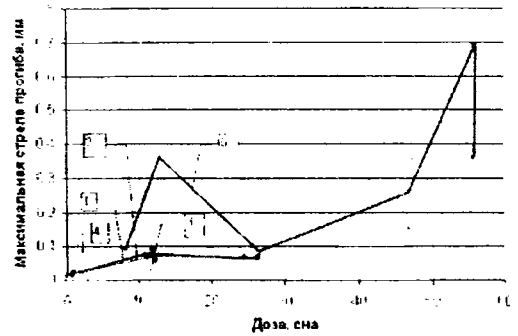


Рис. 5. Зависимость величины максимального прогиба грани ТВС от дозы облучения. 1 – ТВС В-300 (08Х16Н1М3), 2 – ТВС В-337(12Х18Н10Т), 3 – ТВС Н-110 (12Х18Н10Т), 4 - ТВС Н-214/1 (08Х16Н1М3), 5 – ТВС ЦЦ-19 (12Х18Н10Т).

Проведен расчет прогиба пластины (грань шестигранника) с закрепленными краями (ребро шестигранника) за счет механизма реакторной (радиационная + термическая ползучесть). Расчет проводился методом конечных элементов. Вследствие симметрии задачи, рассматривался фрагмент, т.е. 1/12 часть шестигранника. Задача решалась в плоско-деформируемая приближении, т.е материал предполагался изотропноупругим. Параметры материала выбраны характерными для нержавеющей сталей. На рисунке 6 приведена расчетная зависимость прогиба грани по ее длине (0-центр грани, 25 – ребро) при различных температурах и дозах облучения. При данном выборе параметров задачи ($P = 0.5$ МПа соответствующее избыточному давлению теплоносителя внутри ТВС), результаты расчетов согласуются с экспериментальными результатами, приведенными на рис. 4.

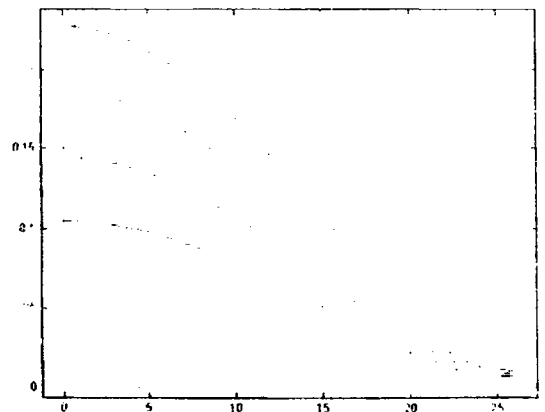


Рис. 6. Зависимость прогиба грани чехла от расстояния до центра грани, $T = 673\text{K}$ доза облучения 1- 10, 2- 20, 3 - 30, 4 - 40 сна.

Для сравнения с результатами прогиба грани чехла за счет реакторной ползучести, проведен расчет статического прогиба грани чехла ТВС за счет теплового расширения в зависимости от давления внутри чехла. Прогиб грани в данном

случае также обусловлен упруго-пластическими деформациями. Интервал избыточного давления составлял 0 - 0.5 МПа.

Статическая деформация при том же уровне избыточного давления не превышает 0.07 мм, что почти на порядок меньше величины прогиба за счет ползучести материала.

Выводом по данным оценочным расчетам следующий - вклад ползучести в формоизменение чехлов ТВС является преобладающим.

На рисунке 7 приведена зависимость величины прогиба от расстояния 0 – центр грани, 25 - ребро.

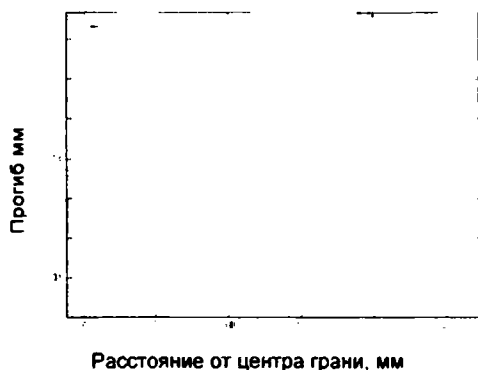


Рис. 7. Величина прогиба грани чехла ТВС при давлении 0,5 МПа

Заключение

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- Изгиб граней чехлов ТВС реактора БН-350 неоднородно по длине шестигранной трубы. При этом максимальное значение прогиба грани чехла не совпадает с центром активной зоны реактора. Величина прогиба определяется комбинацией факторов: дозой облучения, температура при которой материал облучается, величина избыточного давления теплоносителя и др.

- Определяющим механизмом изгибания граней ТВС является реакторная ползучесть. Реакторная ползучесть является доминирующим механизмом радиационно-стимулированной деформации, приводящим к выгибанию грани чехловых труб тепловыделяющих сборок атомного реактора.

Список литературы:

1. Померанцев Г.Б., Караулов В.Н., Бондаренко В.В. Радиационные эффекты в металлах и сплавах, Материалы 3 Всесоюзного совещания, под ред. Ибрагимова Ш.Ш., Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1985, с. 117-121.
2. Полиняк В.С., Павлов С.В., Смирнов В.П. и др. Исследования по проблеме, связанной с изгибом ТВС реактора ВВР – 1000 при эксплуатации. // В сб. Доклады 5-ой Международной конференции по реакторным материалам. Димитровград, 8-12 сентября 1997г., ГИЦ НИИАР, 1998, т.1, ч.1., с 47-58.
3. Ганеев Г.З., Кислицин С.Б., Нестерова А.Ю., Чумаков Е.В. Профилометрические исследования чехлов отработанных ТВС реактора БН-350 // Тезисы докладов 6-ой Международной конференции «Ядерная и радиационная физика», Алматы, 4-7 июня 2007г. с. 377-379.

SHAPE CHANGES OF THE SPENT FUEL ASSEMBLIES FAST NEUTRON NUCLEAR REACTOR BN-350

S.B. Kislitsin

Institute of Nuclear Physics of the National Nuclear Center of Republic Kazakhstan, 050032, Kazakhstan, Alma-Ata, Ibragimov Str.1, +7 (727) 386-52-61, skislitsin@inp.kz

Shape changes of spent fuel hexagonal ducts of the fast neutron nuclear reactor BN-350 made from structural stainless steels C12Cr18Ni10Ti, C08 Cr15Ni11Mo3 and ferritic-martensite steel EP-450 are investigated. On the base of representations about radiation swelling and in pile creep of the duct material the analysis of mechanisms responsible of shape changes of fuel assembly is carried out.

ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ НА СТРУКТУРУ И ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ СПЛАВА Ni-Ti

С.Б. Кислицин, В.П. Полтавцева, В.И. Антонюк

Институт ядерной физики Национального ядерного центра республики Казахстан, 050032,
Казахстан, г. Алма-Ата, ул. Ибрагимова 1, +7 (727) 386-52-61, skislitsin@inp.kz

Исследовано влияние облучения ионами кислорода ^{16}O низких (400 кэВ) и средних энергий (1 МэВ) а также ионами криптона высокой энергии ^{84}Kr (1.75 МэВ/а.е.м.) на структуру и эффект памяти формы никелида титана. Установлено, что в результате имплантации ионами кислорода с энергией 1 МэВ и криптона с энергией 1,75 МэВ/кулон происходит фазовое превращение мартенсит (моноклинная В19' структура) – аустенит (ОЦК В2 структура). Обе фазы В2 и В19' изначально присутствуют в структуре сплава Ni-Ti. Показано, что степень превращения мартенсит – аустенит зависит от дозы имплантации и с ростом дозы облучения тяжелыми ионами и обусловленного этим уменьшением содержания фазы В19' мартенситный переход сдвигается к более низким температурам. В отличие от высокоэнергетических ионов имплантация ионов кислорода с энергией 400 кэВ приводит к аморфизации фаз В2 и В19'.

Введение

Сплавы на основе NiTi широко применяются в современной технике, особенно, в медицине [1]. Имеются патентные проработки их применения в атомной технике [2]. Известно, что в результате облучения сплава Ni-Ti тяжелыми ионами или заряженными частицами происходит аморфизация фаз NiTi [3-7] и частиц $\text{Ti}_2\text{Ni}(\text{O})$, присутствующих в сплаве [3]. При облучении ионами ^{60}Co ГэВ-энергий наблюдалось превращение моноклинной фазы в ОЦК – фазу и образование в ней аморфных треков [6].

В работе представлены результаты изучения влияния имплантации тяжелых ионов газовых элементов (^{16}O , ^{84}Kr) на структуру, элементный состав и гистерезис электросопротивления сплава Ni-Ti.

Материал и методы исследования

Исследовали полупромышленный сплав Ni-Ti состава 53,46 вес.% Ni - 46,54 вес.% Ti, состоящий преимущественно из аустенитной фазы с ОЦК решеткой (В2 структура), незначительной концентрации мартенситной фазы с моноклинной решеткой (В19 структура), фазы Ti и изолированных частиц $\text{Ti}_2\text{Ni}(\text{C})$. Отметим, что сплав в исходном состоянии обладал температурным гистерезисом электросопротивления, что свидетельствует об эффекте памяти формы при изменении температуры сплава.

Импантация тяжелых ионов ^{16}O с энергией 400 кэВ и 1 МэВ до доз $1 \times 10^{21} \text{ м}^{-2}$ и $5 \times 10^{21} \text{ м}^{-2}$ осуществляли на ускорителе тяжелых ионов УКП-2 ИЯФ НЯЦ РК (г. Алматы), а ионов ^{84}Kr с энергией 1,75 МэВ/а.е.м. до дозы $5 \times 10^{19} \text{ м}^{-2}$ на ускорителе ДЦ-60 Евразийского университета (г. Астана). Поверхность облучения составила $\sim 1 \times 10^{-4} \text{ м}^2$. Температура образца в процессе имплантации не превышала 370 К.

Изучение фазового состава и структуры образцов проводили методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии. Измерение $\rho(T)$ -кривых осуществляли четырехконтактным компенсационным методом при погружении в пары жидкого азота.

Результаты исследования

Анализ микроструктуры (рис.1) показал, что в процессе имплантации ионов ^{16}O происходит час-

точное распыление поверхности сплава Ni-Ti и ионное вытравление частиц $\text{Ti}_2\text{Ni}(\text{C})$. Причем, как видно из сравнения снимков на рис. 1 б и в, с повышением энергии ионов ^{16}O с 400 кэВ до 1 МэВ (флюенс ионов в обоих случаях одинаков) процесс ионного травления усиливается. Наблюдается также рост концентрации частиц в ~ 2 , что достаточно труднообъяснимо.

В случае имплантации ионов ^{84}Kr эффектов распыления и травления не обнаружено (рис. 1, г). Наблюдается лишь повышенная концентрация частицы темного цвета.

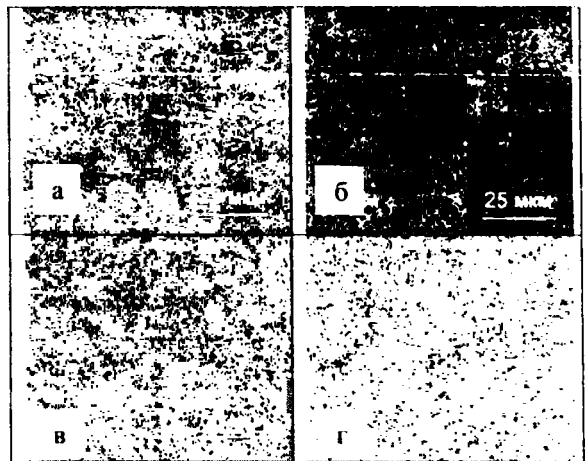


Рис. 1. Микроструктура сплава Ni-Ti до (а) и после имплантации ионов ^{16}O с энергией 400 кэВ (б) и 1 МэВ (в) и ^{84}Kr (г).

С помощью микрорентгеноспектрального анализа установлено, что в результате имплантации ионов ^{16}O с энергией 1 МэВ и ^{84}Kr элементный состав аустенита изменяется незначительно (табл. 1).

В тоже время элементный состав частиц $\text{Ti}_2\text{Ni}(\text{C})$ претерпевает изменения – возрастает содержание в них титана и это увеличение не зависит от сорта и энергии имплантируемых ионов (кислород или криптон).

Обращает на себя внимание поведение кислорода. Из таблицы видно, что при имплантации кислородом в матрице он не зафиксирован. По-видимому, имплантированный кислород накапливается преимущественно в частицах $\text{Ti}_2\text{Ni}(\text{C})$, и его содержание в ~ 1.5 раза выше после имплан-

тации ионов кислорода с более высокой энергией 1 МэВ по сравнению с 400 кэВ ионами при одинаковой дозе облучения.

Табл. 1.

Элементный анализ компонентов сплава Ni-Ti до и после имплантации ионов ^{16}O и ^{84}Kr .

Состояние образца		Элементный состав, вес. %			
		Ni	Ti	C	O
До импл.	Аустенит	54,45	45,55	-	-
	Ti ₂ Ni(C)	25,51	53,02	21,47	-
400 кэВ ^{16}O	Аустенит	54,67	45,33	-	-
	Ti ₂ Ni(C)	23,31	47,54	24,30	4,84
1 МэВ ^{16}O	Аустенит	55,22	44,78	-	-
	Ti ₂ Ni(C)	13,00	54,10	25,37	7,53
^{84}Kr , 1,75 МэВ/нук.	Аустенит	52,50	43,92	1,15	2,40
	Ti ₂ Ni(C)	25,85	62,33	8,01	3,81

Примечательным является появление кислорода как в матрице, так и в частицах после имплантации ионов криптона. Этот факт может быть объясним более интенсивным окислением поверхности сплава никелида титана после воздействия ионов криптона.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что после имплантации ионов ^{16}O с энергией 400 кэВ наблюдается аморфизация обеих фаз NiTi. С увеличением энергии ионов ^{16}O до 1 МэВ интенсивность рентгеновских линий аустенита увеличивается (кривая 2 на рис. 2) по сравнению с неимплантированным сплавом (кривая 1 на рис. 2). Одновременно рентгеновские рефлексы мартенситной фазы практически исчезают. При увеличении флюенса ионов кислорода до 5×10^{21} ион/м² наблюдается уменьшение высоты пиков линий аустенита (кривая 3 на рис. 2). Имплантация ионами криптона до флюенса 5×10^{19} м² приводит к резкому увеличению высоты пиков рефлексов аустенита по сравнению с имплантацией ионами кислорода с энергией 1 МэВ.

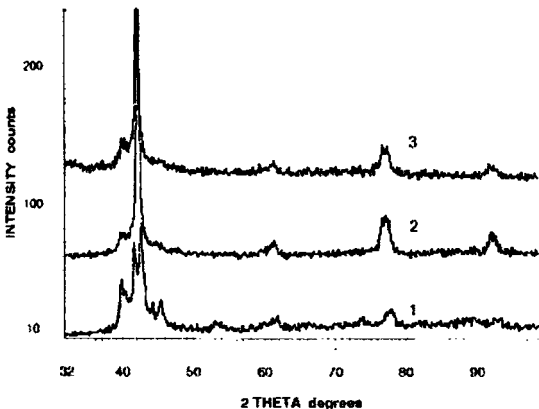


Рис. 2. Дифрактограммы сплава Ni-Ti до (1) и после имплантации ионов ^{16}O с энергией 1 МэВ до флюенсов 1×10^{21} (2) и 5×10^{21} м² (3)

Измерение $\rho(T)$ -кривых показало, что в результате имплантации ионов ^{16}O с энергией 400 кэВ наблюдается сужение и сдвиг петли гистерезиса к более низким температурам и уменьшение эффекта предмартенситного перехода [8]. Это коррелирует с представлениями об аморфизации фаз в процессе низкоэнергетической имплантации.

После имплантации ионов ^{16}O с энергией 1 МэВ до различных флюенсов также обнаружена петля гистерезиса с предмартенситным переходом, а после имплантации ионов ^{84}Kr до флюенса 5×10^{19} м² наблюдается лишь предмартенситный переход.

Из рис. 3 видно, что в случае имплантации кислорода средней энергии максимальный сдвиг мартенситного перехода и эффект предмартенситного перехода наблюдается при минимальной флюенсе 1×10^{21} ион/м². С увеличением флюенса до 5×10^{21} ион/м² мартенситный переход сдвигается к более высоким температурам либо, наоборот, к более низким температурам, а эффект предмартенситного перехода уменьшается в ~1,6 раз или исчезает совсем.

Отмеченные особенности $\rho(T)$ -кривых имплантированного кислородом средней энергии и криптоном сплава Ni-Ti коррелируют с уменьшением мартенсита вследствие радиационно-стимулированного превращения мартенсит-аустенит.

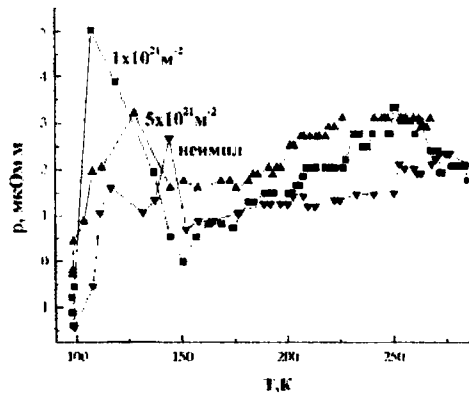


Рис. 3. Изменение электросопротивления при охлаждении сплава Ni-Ti до и после имплантации ионов ^{16}O с энергией 1 МэВ до различных доз.

Заключение

В результате проведенных комплексных исследований структуры, элементного состава и гистерезиса электросопротивления полупромышленного сплава Ni-Ti, имплантированного тяжелыми ионами, установлено:

- в процессе имплантации тяжелых ионов кислорода с энергией 1 МэВ и криптона с энергией 1,75 МэВ/а.е.м. происходит фазовое превращение мартенсит-аустенит, степень которого зависит от флюенса имплантированных ионов;
- имплантация ионов кислорода с энергией 400 кэВ приводит к аморфизации фаз NiTi (B2 и B19), изначально содержащихся в структуре сплава;
- с уменьшением содержания мартенсита за счет радиационно-стимулированного превращения мартенсит-аустенит мартенситный переход сдвигается к более низким температурам;
- в процессе имплантации ионов кислорода происходит частичное распыление поверхности сплава Ni-Ti и ионное вытравливание частиц Ti₂Ni(C). С повышением энергии ионов ^{16}O с 400 кэВ до 1 МэВ процесс ионного травления усиливается;

д) имплантация тяжелых ионов вызывает изменение элементного состава частиц $Ti_2Ni(C)$ – возрастает содержание в них титана, причем увеличение концентрации титана не зависит от сорта и энергии имплантируемых ионов (кислород или криптон).

Список литературы

1. Brimhall J.L., Kissinger H.E., Pelton A.R. The amorphous phase transition in irradiated NiTi alloy. - *Radiat. Effects*, 1985, V.90, P. 241-258.
2. Moine P., Riviere J.P., Ruault M.O. and e.a. In situ TEM study of martensitic NiTi amorphization by ion implantation. - *Nucl. Instrum. and Meth.*, 1985, V.B7/8, P. 20-25.
3. Woo O.T. Radiation-induced amorphization of a TiNi-based alloy. - *J. Nucl. Mater.*, 1984, V.125, No 1, P.120-123.
4. Кадыржанов К.К. и др. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов. - М: МГУ, 2005, С. 126-128.
5. Cheng J., Ardell A.J. Proton-irradiation-induced crystalline to amorphous transition in a NiTi alloy. - *Nucl. Instrum. and Meth.*, 1990, V.B44, No3, P.336-343.
6. А.И.Потекаев и др. Слабоустойчивые предпереходные структуры в никелиде титана. - Томск, ИТЛ, 2004, 296 с.

INFLUENCE OF HEAVY IONS IMPLANTATION ON STRUCTURE AND EFFECT OF SHAPE MEMORY OF NI-TI ALLOY

S.B.Kislitsin, V.P.Poltavtseva, V.I.Antonjuk

Institute of Nuclear Physics of the National Nuclear Center of Republic Kazakhstan, 050032, Kazakhstan, Alma-Ata, Ibragimov Str.1, +7 (727) 386-52-61, skislitsin@inp.kz

Influence of ion implantation by oxygen ions ^{16}O of low energy (400 keV), average energy $^{16}O^+$ (1 MeV) and also by krypton ions $^{84}Kr^{+14}$ of high energy (1.75 MeV/nucleon) on structure and on effect of shape memory of the nickel-titan alloy is investigated. It is established, that phase transformation martensite (monoclinic B19' structure) - austenite (BCC B2 structure) is observed as the result of implantation by oxygen ions with energy 1 МэВ and krypton ions with energy 1,75 MeV/nucleon. Both phases B2 and B19' initially are present in structure of Ni-Ti alloy. It is shown, that the degree of transformation martensite - austenite depends on the fluence of implanted ions and with fluence increasing (decreasing of B19' phase content due to ion fluence, respectively) temperature of martensite transition shifts to lower temperatures. In contrast to high energy ion implantation the implantation of oxygen ions with energy 400 keV leads to amorphisation both B2 and B19' phases.

ПРОЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТА ДАЛЬНОДЕЙСТВИЯ ПРИ МОДИФИКАЦИИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИОННЫМИ ПУЧКАМИ

А.В. Леонтьев

Белгосуниверситет, Минск, Беларусь, Leontyev@bsu.by

Рассматриваются оптические свойства пленок SOG, облученных ионами фосфора, мышьяка и сурьмы. Методами лазерной и спектральной эллипсометрии определены оптические константы модифицированных пленок. Получено, что толщина модифицированного слоя пленок превышает проецированный пробег рассматриваемых ионов в изучаемых пленках. Экспериментальные результаты предполагают проявление эффекта дальнего действия.

Введение

Одним из наиболее интересных с теоретической и прикладной точек зрения эффектов, наблюдаемых при ионно-лучевой модификации твердых тел ионными пучками, является эффект дальнего действия (ЭД). Этот эффект обычно встречается при модификации металлов и сплавов методом высокодозной ($D > 10^{17}$ ион/см²) ионной имплантации при достаточно высоких плотностях ионного тока [1]. Имеется весьма ограниченное количество экспериментальных данных, касающихся обнаружения и теоретического объяснения этого эффекта при облучении полупроводниковых и диэлектрических материалов [2]. Адекватная теоретическая модель ЭД, объясняющая имеющиеся экспериментальные данные, к настоящему времени отсутствует. Среди моделей, на основе которых делаются попытки объяснения данного явления, обычно выделяют три основных группы: диффузионная модель, ударная модель и модель волны переключения. Авторами [3] предпринята попытка описания ЭД на основе расширенной необратимой термодинамики. Большое количество существующих теоретических моделей свидетельствует о сложности данного эффекта, а также о недостаточном количестве надежных экспериментальных данных относящихся, в первую очередь, к диэлектрикам и полупроводникам. Еще менее известен эффект малодозного дальнего действия (ЭМД) [4], экспериментальные данные по которому практически отсутствуют в литературе. Известные результаты относятся, в основном, к облучению фотонами. Если такой эффект существует, то наиболее вероятно его проявление в экспериментах по ионно-лучевой модификации оптических свойств диэлектрических материалов. Оптические свойства приповерхностных слоев тонких диэлектрических пленок, особенно полимеров, начинают претерпевать существенные изменения уже при дозах облучения превышающих 10^{12} ион/см², что делает их весьма перспективными объектами для такого рода исследований.

Результаты и обсуждение

В настоящей работе представлены экспериментальные результаты по модификации оптических свойств пленок кремний-органических соединений класса «Spin-on-Glass» (SOG) широко применяемых в современной микроэлектронике для планаризации поверхности, изоляции и ряда других технологических применений. Выбор этих

пленок в качестве объектов исследования обусловлен их высокой термостойкостью, хорошей адгезией к кремнию, простотой нанесения на подложку. Для эксперимента использовали пленки фирмы «FILMTRONICS» (SOG SF) серии метил-силоксанов, содержащих 10 - 15 вес.% CH₃ групп, связанных с атомами кремния. Перед нанесением пленок методом центрифугирования раствор SOG тщательно фильтровался. Сушка пленок проводилась при температуре 300°C. Толщина исходных пленок SOG измерялась на приборе MPV-SP спектрофотометрическим методом. Угол падения света составлял 90°. Оптические константы (n , k) исходных пленок SOG контролировали методом лазерной эллипсометрии (ЛЭФ-3М, $\lambda=0,6328$ мкм). Для решения обратной задачи эллипсометрии разработан программный комплекс *ELLIPS*, предназначенный для быстрого расчета толщины и оптических констант тонких диэлектрических пленок. Использование прецизионной 4-х зонной схемы измерений при нескольких углах (60° - 73°) падения лазерного излучения обеспечивает высокую точность метода. Последовательность углов падения лазерного излучения выбиралась таким образом, чтобы при монотонном изменении углы анализатора и поляризатора не выходили за пределы рабочих зон. Экспериментально определенное значение коэффициента преломления исходных SOG-пленок для всех приготовленных образцов находится в пределах $n_0=1,41...1,42$. Дополнительно толщину некоторых облученных пленок определяли с помощью профилометра-профилографа *TALYSTEP* после проведения ВИМС-анализа продуктов распыления. Толщина пленок SOG, определенная по обоим методикам, различается не более чем на 1 - 3 нм. Полученные пленки подвергали бомбардировке ионами фосфора, мышьяка и сурьмы с энергиями, приведенными в табл. 1. В колонках табл. 1, соответствующих потерям энергии, приведены две цифры. Первая соответствует неупругим потерям энергии на входе в мишень, вторая - упругим потерям энергии. Приведенные в последней колонке коэффициенты физического распыления являются весьма ориентировочными из-за трудностей их точного расчета в полимерных материалах [5].

Ранее [6] при обработке данных эллипсометрических измерений пленок SOG облученных легкими ионами мы допускали однородность оптических свойств облученного слоя. Эта модель соответствует действительности при облучении

легкими ионами с высокой энергией, когда величина неупругих потерь энергии практически постоянна по глубине мишени и проецированный пробег ионов существенно превышает толщину модифицируемой пленки.

Такой подход не может быть применен для расчета оптических констант пленок SOG, облученных более тяжелыми ионами (P^+ , As^+ , Sb^+) с энергиями, приведенными в таб.1, так как толщина пленки существенно превышает проецированный пробег названных ионов.

Таблица 1.

Проецированный пробег, страгглинг, потери энергии, коэффициент физического распыления для ионов фосфора сурьмы и мышьяка в SOG-пленках

Ион/Энергия (кэВ)	R_p , нм	ΔR_p , нм	$[dE/dx]$, эВ/нм	Y_1
$P^+(80)$	145	50	200/270	*
$As^+(100)$	91	28	130/1004	: 4,0
$Sb^+(60)$	47	11	91/1520	: 5,6

Кроме того, потери энергии не только меняются по глубине, но и соотношение их основных составляющих (электронные, ядерные) зависит от глубины. Построение адекватной модели расчета оптических констант для такой системы крайне затруднительно. Поэтому мы использовали модель, схематически изображенную на рис.2, в которой пленка SOG разделяется на две части – облученную, характеризующуюся эффективным коэффициентом преломления n_1 и толщиной d_1 и необлученную, имеющую коэффициент преломления исходного материала и толщину d_2 .

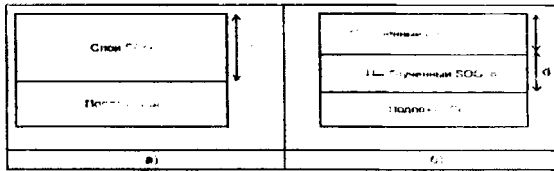


Рис.1. Двухслойная модель при обработке данных спектральной эллипсометрии.

Эллипсометрические спектры $tg\Psi(\lambda)$ и $\cos\Delta(\lambda)$ в диапазоне от 380 до 1000 нм исходных и облученных SOG-пленок регистрировались спектральным эллипсометром с бинарной модуляцией состояния поляризации ES-2 (Фрязино, Россия). Для обработки данных спектральной эллипсометрии и расчета оптических функций $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ исследуемых образцов использовалась прилагаемая к спектрометру программа SPEL. Результаты компьютерной обработки спектров $tg\Psi(\lambda)$ и $\cos\Delta(\lambda)$ показали, что спектры $n_1(\lambda)$ для всех облученных пленок SOG имеют классический вид и величина коэффициента поглощения при $\lambda = 632,8$ нм составляет менее 10^{-2} . Рассчитанные значения коэффициента преломления n_1 и толщины d_1 модифицированного слоя SOG приведены в пятом столбце табл. 2. Из данных табл. 2 следует, что коэффициент преломления пленок SOG при облучении тяжелыми ионами (As , Sb) несущественно превышает величины, достигнутые при облучении протонными пучками [6]. Это может быть связано с тем, что как установлено в работе [7], эффективность неупругих потерь энергии в смысле модификации оптиче-

ских свойств полимеров по сравнению с упругими, существенно более высокая. При облучении ионами мышьяка и сурьмы доминируют упругие потери энергии (см. табл.1). Данные табл. 2 показывают также, что толщина модифицированного ионным облучением слоя SOG (d_1) превышает проецированный пробег соответствующих ионов. Наиболее сильно (до $2R_p$) этот эффект проявляется при облучении ионами сурьмы. Отметим также, что рассчитанные значения коэффициента распыления с использованием данных Δd (табл.2), близки к данным табл.1.

Таблица 2.

Толщина и оптические константы пленок SOG, облученных ионами фосфора, мышьяка и сурьмы ($\lambda = 632,8$ нм)

№	Тип иона, энергия	Доза, мкКл	d_0 , нм	n_1 ; d_1 , нм	d_2 , нм	Δd , нм; $\Delta d/d_0$, %
1	P^+ (80 кэВ)	100	453	1,53; 157	242	54(12)
2		200	446	1,52; 157	237	52(12)
3		300	448	1,52; 154	234	60(13)
4	As^+ (100 кэВ)	800	363	1,56; 124	149	90(25)
5		1600	358	1,61; 121	136	101(28)
6		2400	361	1,60; 120	120	121(34)
7	Sb^+ (60 кэВ)	150	433	1,52; 97	315	21(5)
8		300	425	1,53; 94	303	28(7)
9		450	449	1,51; 95	321	33(7)

Для исключения возможной ошибки в теоретическом определении величины R_p , были получены спектры резерфордского обратного рассеяния (POP) ионов гелия от имплантированных пленок SOG (рис.3).

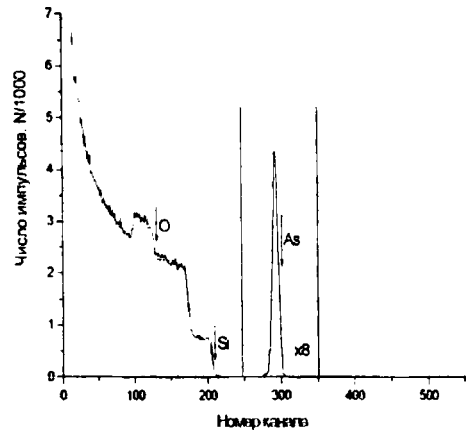


Рис. 3. POP-спектр пленки SOG, облученной ионами мышьяка.

Рассчитанные из спектров POP экспериментальные значения проецированных пробегов для ионов мышьяка и сурьмы согласуются с теоретическими с точностью до 10%. При расчете траекторных параметров внедряемых частиц (табл.1), плотность пленки полагалась равной $1,75$ г/см³, а стандартного оксида кремния, к которому пленка

SOG приближается по своему составу при облучении - $2,32 \text{ г/см}^3$. Поэтому, приведенные в табл. 1 значения R_p завышены и можно говорить о проявлении эффекта малодозового дальнего действия (МЭД) при имплантации в SOG-пленки ионов сурьмы и в некоторой степени ионов мышьяка. Величина наблюдаемого эффекта не столь велика, как в обычных ЭД [1], но дозы облучения и токи пучка ионов ($1-10 \text{ мкА/см}^2$) в нашем случае ниже на несколько порядков. Физическое объяснение этого феномена может быть связано с рядом рассмотренных в [1-3] эффектов, а также с привлечением новых механизмов, связанных с особенностями структуры исследуемого материала. Один из описанных в [1] механизмов ЭД – изменение состава, обусловленное ионным облучением, работает и в данном случае. Это напрямую подтверждается данными ИК-спектроскопии по уменьшению количества метильных групп и косвенно, данными ВИМС по выходу продуктов травления, свидетельствующему о потере водорода при ионном облучении [6]. Но в полимерных материалах возможен иной, не описанный в [1-3] механизм. Он связан с наличием в SOG-пленках значительного количества легких атомов (O, C, H). В этом случае при упругом столкновении с бомбардирующей частицей, энергия, переданная первично выбитому атому (ПВА), пойдет, в основном, на неупругие процессы. Пример таких "ионизационных каскадов" при которых происходит трансформация упруго переданной энергии атому мишени в неупругую составляющую, выделяемую в электронную подсистему, рассмотрены нами ранее в работе [8]. В этом случае легкий ПВА может практически без упругих столкновений пролететь несколько сотен нанометров, теряя энергию посредством неупругих процессов. Особенность такой энергетической трансформации заключается в том, что оптические свойства полимерных композиций более чувствительны к неупругой составляющей энергетических потерь заряженных частиц [7]. Моделирование рассматриваемого эффекта показало, что эффективная зона баллистического проникновения атомов отдачи водорода, углерода, кислорода и кремния может достигать при облучении пленок SOG ионами сурьмы 100 нм, а ионами мышьяка – до 200 нм. Для расчета траекторных параметров распределения АО была написана программа MO-

MENT, стыкующаяся напрямую с выходными файлами SRIM2008. Можно сказать, что слои полимера, лежащие существенно ниже R_p , при бомбардировке тяжелыми ионами (As, Sb) интенсивно облучаются атомами отдачи. Возможен также специфический для систем "диэлектрическая пленка на полупроводниковой подложке" механизм, описанный в работе [2], связанный с формированием объемного положительного и отрицательного заряда. Вклад каждого из рассматриваемых механизмов в данный эффект разделить весьма сложно и это является задачей для дальнейших исследований.

Заключение

Таким образом, изучение оптических свойств кремнийорганических пленок представляет не только прикладное значение, связанное с формированием на их основе диэлектрических микроволноводов для устройств интегральной оптики и оптоэлектроники, но может также служить основой для изучения чрезвычайно сложных эффектов дальнего действия, включая и МЭД, при ионно-фотонном воздействии на диэлектрические материалы.

Автор благодарит фонд фундаментальных исследований РБ за частичную финансовую поддержку данных исследований (проект T07-239), а также А.С. Камышана за проведения экспериментов по POP.

Список литературы

1. Мартыненко Ю.В. Эффекты дальнего действия при ионной имплантации/В Сб. Итоги науки и техники. Пучки. Заряженные частицы и твердое тело. Т.7. Москва. 1993, С.82-112.
2. Барабан А.П., Малявка Л.В.//Письма в ЖТФ, 1997, т.23, №20, 26.
3. Крылов П.Н., Лебедева А.А. // ВУУ, Сер. Физика, 2006, №4, С.29.
4. Тетельбаум Д.И., Трофимов А.А., А.Ю.Фазов, Курильчик Е.В., Доценко Е.Е.// Письма в ЖТФ, 1998, т.24, №23, С.9.
5. F.F.Komarov, A.V.Leontyev, V.V.Grigoriev, M.A.Kamishan//NIM, 2002, v.B191,p.728.
6. Комаров Ф.Ф., Леонтьев А.В.//ДАН Б, 2008, т.52, №5, с.44.
7. Biersack J.P., Kallweit R.// NIM, 1990, B46, №1-4, p.309.
8. Леонтьев А.В.//Вестник БГУ, Сер.1, 2000, С.15.

DEMONSTRATION OF THE LONG-RANGE EFFECT WITH MODIFICATION OF OPTICAL PROPERTIES OF SILICONORGANIC COMPOUNDS IRRADIATED BY ION BEAMS

A.V. Leontyev

Belorussian State University, pr.Nezavisimosty, 4,220080, Minsk, Belarus

Tel. +375 17 2120880, E-mail: Leontyev@bsu.by

The result of investigations of the optical properties of the silicoanorganic films irradiated by phosphorus, arsenic and stibium ions was presented. The long-range effect is detected during the analization of optical properties of SOG-films irradiated by heavy ions. The theoretical explanation of this phenomenon is done.

ПРИМЕНЕНИЕ ЕМКОСТНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В КРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ, ОБЛУЧЕННЫХ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ

Л.Ф. Макаренко¹⁾, Н.М. Казючиц¹⁾, Я.И. Латушко¹⁾, В.А. Скуратов²⁾, Н.Ф. Голубев³⁾

¹⁾ Белорусский государственный университет, г. Минск

²⁾ ОИЯИ, г. Дубна

³⁾ УП «Транзистор», г. Минск

Приведены результаты исследований дефектов, образованных на различных участках пробега высокоэнергетических ионов в кремниевых структурах. Исследования проводились с использованием измерений вольт-фарадных характеристик и релаксационной спектроскопии глубоких уровней. Показано необходимость учета кластеров дефектов, образующихся в конце пробега ионов, на корректную интерпретацию данных по удалению носителей заряда вакансионными комплексами в ионно-имплантированном кремнии.

Введение

Исследование процессов взаимодействия ионов с кристаллами представляется важным как точки зрения использования быстрых ионов для создания приборных структур (имплантация), так и для разработки методов повышения радиационной стойкости полупроводниковых приборов. В первом случае представляет интерес изучение режимов пострадиационной обработки для обеспечения как можно более полного отжига дефектов. Во втором случае целью является создание таких приборов, структура и легирование которых привела бы к уменьшению влияния радиационных дефектов, образующихся в процессе эксплуатации готовых приборов в условиях радиационного окружения.

Таким образом, исследования влияния облучения быстрыми ионами на свойства полупроводников имеют важное значение для электронной промышленности. Кроме того, детальная характеристика процессов дефектообразования при облучении тяжелыми частицами представляет большой интерес с точки зрения дальнейшего развития экспериментальной и фундаментальной теоретической радиационной физики конденсированного состояния.

Для изучения процессов повреждения кристаллической решетки полупроводника при ионной имплантации используются самые различные методы: электронная микроскопия, оптическая спектроскопия, различные электрофизические методы. Применение различных методов дает возможность проводить комплексные исследования свойств материалов и расширение количества используемых методов позволяет более полно характеризовать нарушения кристаллической структуры.

Целью настоящей работы является рассмотрение применения данных измерений вольт-фарадных характеристик и метода релаксационной спектроскопии глубоких уровней (РСГУ) для получения информации о радиационном повреждении кремния в результате облучения высокоэнергетическими ионами.

Детали эксперимента

В работе использовались кремниевые структуры, изготовленные на основе эпитаксиального кремния п-типа с удельным сопротивлением 4-15

Ом·см, выращенного на подложках КЭС-0,01. Диффузионная структура p^+-n-p^+ типа (рис. 10) была получена ионной имплантацией бора с последующей диффузионной разгонкой, время проведения которой и определяло глубину залегания перехода (3,5-9 мкм).

Изготовленные структуры облучались ионами аргона с энергией 49 МэВ и ксенона с энергией 166 МэВ на ускорителе ИЦ 100 (Дубна, Россия) при комнатной температуре. Дозы облучения варьировались в интервале 10^8-10^9 см².

Для исследования распределения удаленных носителей заряда использовались измерения вольт-фарадных характеристик на частоте 1 МГц. Максимальное обратное напряжение составляло 150 В. Измерения проводились при двух температурах: 78 К и комнатной температуре. Концентрация носителей заряда рассчитывалась по стандартной методике [1].

Для определения типов дефектов применяли метод релаксационной спектроскопии глубоких уровней. Измерения релаксации емкости проводились на частоте 1 МГц в интервале температур 78-320 К.

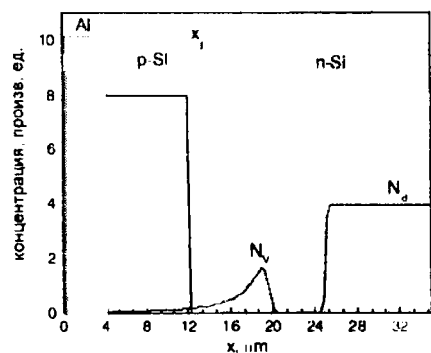


Рис. 1. Схематическое изображение распределения концентрации легирующих примесей и вакансий образованных при имплантации высокоэнергетических ионов в используемых структурах.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты измерений распределения концентрации носителей заряда в кремниевых структурах, облученных ионами аргона и ксенона, представлены на Рис. 2.

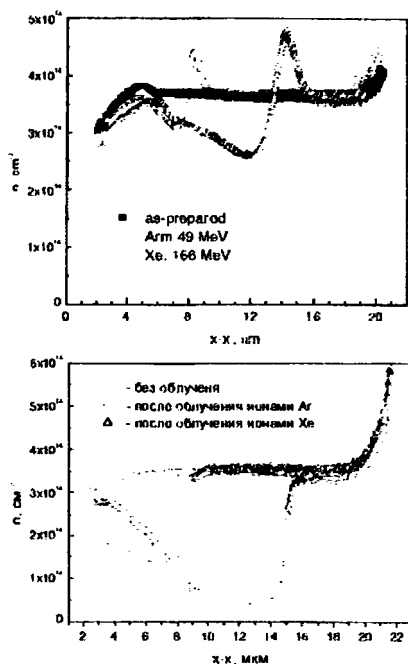


Рис. 2. Изменение профиля распределения концентрации носителей заряда в кремниевых структурах, облученных ионами ксенона и аргона, Энергия ионов аргона составляла 49 МэВ, а ксенона – 166 МэВ. Доза облучения ионами аргона составляла $6 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$, а ксенона – $4 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$. Температура измерения – 300 К (а) и 78 К (б).

Как видно и рисунков, удаление носителей заряда происходит до некоторой глубины, определяемой пробегом высокоэнергетических ионов. В то же время профиль распределения концентрации носителей заряда измеренный при комнатной температуре имеет довольно необычный вид (Рис. 2а) и качественно отличается от результатов измерений при температуре жидкого азота (Рис. 2б). Такая разница связана с тем, что при комнатной температуре скорость эмиссии ловушек с энергиями активации 0.15-0.20 эВ характеризуется высокой скоростью эмиссии сравнимой с частотой становится очень велика и сравнима по величине с частотой измерений. При 78 К скорость эмиссии составляет $1 \cdot 10 \text{ с}^{-1}$ и не влияет на результаты измерений высокочастотной емкости.

Таким образом, для корректной интерпретации профилей распределения носителей заряда необходимо использовать данные низкотемпературных C-V измерений (Рис. 2б).

Нами были проведены расчеты образования вакансий и величины ионизационных потерь при имплантации ионов (аргона и ксенона в кремниевые структуры, изображенные на Рис.1. То есть, рассматривался случай, когда на поверхность кремния осаждена пленка алюминия толщиной 2-4 мкм. Для проведения расчетов использовалась программа TRIM (версия SRIM-2008) [2].

Для сравнения экспериментальных данных с расчетными мы должны были определить расстояние x_i от поверхности структуры. Это расстояние складывается из толщины контакта равной 2 мкм и глубины залегания перехода, которая определялась технологическими условиями, и составляла 3.5 мкм.

Таким образом, мы можем пересчитать измеряемые расстояния в величины, характеризующие проникновение ионов в структуры и сравнить полученные величины удаления носителей заряда с результатами расчета количества вакансий, образованных ионами вдоль траектории их пробега. Результаты такого сравнения приведены на Рис. 3а и Рис. 3б для ионов аргона и ксенона, соответственно.

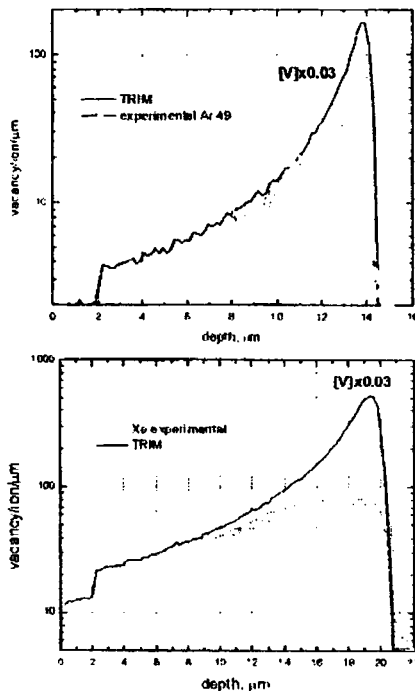


Рис. 3. Распределения удаленных носителей заряда по глубине кремниевых структур, облученных ионами Ar (а) и Xe (б). Для сравнения показаны рассчитанные профили распределения вакансий.

Проекционный пробег и разброс пробегов исследуемых ионов рассчитанный с помощью программы TRIM составили: $R_p=19.55 \text{ мкм}$ и $\Delta R_p=0.59 \text{ мкм}$ для ионов ксенона с энергией 166 МэВ и $R_p=13.88 \text{ мкм}$ и $\Delta R_p=0.33 \text{ мкм}$ для ионов аргона с энергией 49 МэВ.

Как видно из Рис. 3, профиль распределения удаленных носителей заряда качественно повторяет рассчитанный профиль распределения вакансий. Для обоих ионов лучшее совпадение наблюдается в приповерхностной области. В окрестности R_p экспериментальные и рассчитанные кривые существенно различаются. Особенно отчетливо это различие проявляется для структур, облученных ионами Xe. Такое различие наблюдалось и ранее в [3], при исследовании профилей изменения постоянной решетки облученного кремния. Авторы связывают эти различия с влиянием высокого уровня ионизационных потерь на радиационное дефектообразование. Для выяснения типов дефектов формирующихся на различных участках траектории ионов нами были проведены измерения спектров РСГУ. Дополнительно к исследуемым структурам проводились измерения структур Шоттки, сформированных на основе кремния с концентрацией электронов $1.3 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Дiodы Шоттки использовались для исследо-

вания дефектной структуры на начальных участках траектории. В то время как эпитаксиальные диодные структуры позволяли исследовать дефекты в окрестности R_p . Результаты измерений спектров РСГУ приведены на рис. 4.

Как видно из рисунка на всех спектрах РСГУ наблюдаются 4 основных пика E1-E4. Однако соотношения между их высотами различно для спектров соответствующих различным участкам траектории ионов.

Пик E1 связан с ионизацией комплекса вакансия-кислород (V-O). Наибольшая относительная скорость образования этого комплекса происходит на начальных участках траектории. В то же время, в области проекционного пробега преобладают пик E4. Этот пик связан, прежде всего, с эмиссией электронов акцепторным состоянием дивакансий (V_2^-). Кроме того, он может быть связан с многовакансионными комплексами в кластере дефектов. Эмиссия электронов вторым акцепторным состоянием дивакансии V_2^- дает пик E2. Пик E3, расположенный на низкотемпературном крыле пика E4, связан с тривакансией V_3^- .

Таким образом, на различных участках торможения быстрых ионов в кремнии наблюдается изменение сечения образования дефектов различного типа. На начальных участках траектории образуются преимущественно моновакансионные и дивакансионные комплексы с локальным квази-однородным распределением. В конце пробега происходит образование кластеров дефектов, состоящих из многовакансионных комплексов. Если в начале пробега на каждую вакансию, вошедшую в состав комплекса, приходится один удаленный носитель, то в конце пробега это соотношение становится меньше единицы. Это соотношение будет тем меньше, чем больше энергии передается первично смещенным атомам.

INFLUENCE OF DEFECT CLUSTERS ON CHARGE CARRIER REMOVAL IN SILICON CRYSTALS IRRADIATED WITH HEAVY IONS

L.F. Makarenko*, N.M. Kazuchits*, Ya.I. Latushko*, V.A. Skuratov**, N.F. Golubev

* Belarusian State University, Minsk, Belarus, makarenko@bsu.by

**JINR, Dubna, Russia

*** UF "Transistor", Minsk, Belarus

Results of studies on defects produced by high-energy ions at different regions along their path in silicon structures are presented. The studies have been carried out using measurement of capacitance-voltage characteristics and deep level transient spectroscopy. It has been shown that to interpret correctly charge carrier removal by vacancy complexes in ion-implanted silicon one has to take into account clustering of radiation induced defects. Influence of defect clusters is most essential in the region around the end of range of implanted ions.

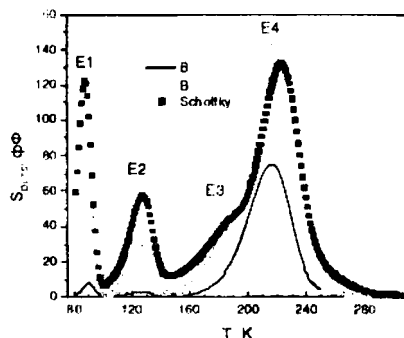


Рис. 4 Спектры РСГУ, соответствующие разным участкам траектории высокоэнергетических ионов Хе. 1- соответствует начальному участку траектории и измерены на диоде Шоттки. 2, 3 при структуры измеренные при различных значениях обратного напряжения смещения (-5 В – кривая 2 и -10 В – кривая 3)

Заключение

Применение комбинации методов измерения вольт-фарадных характеристик и релаксационной спектроскопии глубоких уровней позволяет получить новую информацию о качественных и количественных закономерностях дефектообразования в полупроводниках, облученных ионами.

Авторы выражают благодарность С.Б. Ластовскому за проведение измерений РСГУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ, проект Ф08Д-003.

Литература

- Orton, J.W.; Blood, P. The electrical characterization of semiconductors. Measurement of minority carrier properties 1990, Academic Press (London, San Diego, CA) 291 p.
- <http://www.srim.org/>
- Челядинский А.Р. и др. // Физ. Тв. Тела. – 1998. – Т. 50, в. 9. – С. 1627-1530.

ОБРАЗОВАНИЕ И ОТЖИГ ДЕФЕКТОВ РЕШЕТКИ В КРЕМНИИ P-ТИПА, ОБЛУЧЕННОМ ЭЛЕКТРОНАМИ ПРИ КРИОГЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Л.Ф. Макаренко¹⁾, Ф.П. Коршунов²⁾, С.Б. Ластовский²⁾, Л.И. Мурин²⁾, М. Молл³⁾

¹⁾ Белорусский государственный университет, г. Минск

²⁾ Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, г. Минск

³⁾ ЦЕРН, г. Женева

Показано, что собственные межузельные атомы, созданные в кристаллах кремния при их облучении быстрыми электронами при 78 К могут быть заморожены до комнатных температур. Определена интенсивность пучка электронов, позволяющая ограничить подвижность межузельных атомов кремния, как равная 10^{11} см²с⁻¹. Малая подвижность межузлий является предпосылкой стабильности Френкелевских пар при температурах около 100 К. Было найдено, что широкий пик РСГУ с энергией активации 0.15-0.16 эВ, отжигающийся при 120-140 К, может быть идентифицирован как связанный с парами Френкеля.

Введение

Как известно, первичным процессом повреждения кристаллической решетки является образование пар вакансий и собственного межузельного атома (пары Френкеля). Близкие пары Френкеля, как правило, представляют собой метастабильные дефектные комплексы, которые либо рекомбинируют, либо разделяются с образованием изолированных дефектов и их комплексов. Описанные выше процессы являются первичными, и их понимание представляет собой фундаментальный интерес для радиационной физики твердых тел. Именно этим фактором обусловлен неугасающий интерес к изучению образования и свойств близких устойчивых пар Френкеля. Обзор экспериментальных данных по этой проблеме для кремния и германия на начало 1990-х годов приведен в [1]. В этом обзоре была зафиксирована точка зрения о неустойчивости близких пар Френкеля в кремнии при температурах >78 К.

Несколько позднее появились экспериментальные данные исследований методом DLTS, которые опровергали эту точку зрения [2]. Совсем недавно появилась работа, в которой, используя данные диффузного рассеяния рентгеновских лучей, показывается, что пары Френкеля могут быть устойчивы вплоть до 150 К [3,4]. В работах [2, 4] отмечается, что возбуждение электронной подсистемы при облучении быстрыми электронами приводит к ускорению исчезновения пар Френкеля.

В работах [2-4] основным используемым видом частиц, создающими повреждение решетки, были ионы водорода и гелия. В то же время, с точки зрения получения большей доли близких пар Френкеля, электронное облучение имеет преимущество перед облучением более тяжелыми частицами. Это связано с тем, что в последнем случае имеет место более неоднородное распределение первичных дефектов и более разнообразный их состав. Поэтому представляет интерес исследование образования дефектов френкелевского типа именно при облучении быстрыми электронами, когда преобладающими дефектами будут именно простые пары Френкеля.

Для обеспечения низкого уровня возбуждения желательнее использовать кристаллы кремния с высоким удельным сопротивлением, что позво-

ляет уменьшить флюенс облучения, необходимый для создания концентрации дефектов, достаточной для их регистрации.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В работе использовались тестовые детекторные структуры, изготовленные на основе эпитаксиального кремния p-типа с удельным сопротивлением 900 Ом·см и кремний, выращенный по методу Чохральского с удельным сопротивлением 3.6 кОм·см (изготовитель – , Барселона, Испания). Оба типа диодов имели структуру p⁺-p-p⁺ типа. Области сильного легирования (p⁺ и p⁺) располагались по обе стороны пластины и были получены ионной имплантацией. Область p⁺ типа, располагающаяся на лицевой стороне пластины, имела размеры 2.5×2.5 мм² и была окружена охранным кольцом.

Для исследования кинетики взаимодействия дефектов применяли метод релаксационной спектроскопии глубоких уровней (РСГУ). Измерения релаксации емкости проводились на частоте 1 МГц в интервале температур 78-320 К.

Для наблюдения пика РСГУ, связанного с вакансией, при >78 К, необходимо использовать достаточно большое окно скоростей. В то же время, некоторые представляющие интерес ловушки отжигаются при относительно низких температурах. Это приводит к необходимости использовать малые окна скоростей, чтобы соответствующий пик РСГУ появлялся при возможно более низких температурах измерений. Поэтому для получения более полной информации о поведении собственных радиационных дефектов нами использовались два окна скоростей — большое, для наблюдения вакансий, и маленькое, для наблюдения остальных дефектов. Спектры РСГУ, измеренные на этих двух окнах для образца на основе эпитаксиального кремния, приведены на Рис. 1а и Рис. 1б. Все пики РСГУ мы нумеровали в порядке их появления с ростом температуры измерения.

Пик H1 (Рис. 1а) имеет энергию активации ~ 0.13 эВ. Исследования изохронного отжига (Рис. 2) показали, что пик H1 состоит из двух компонент — H1а и H1б. Температура максимума пика H1б несколько выше, чем для пика H1а на ~ 3–4 К.

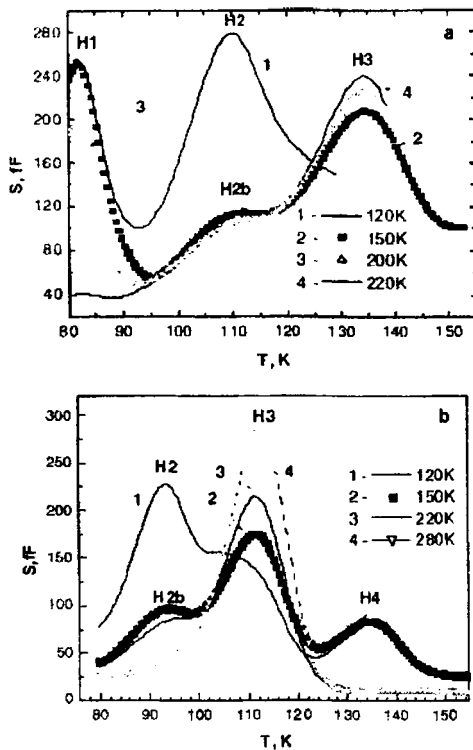


Рис. 1. Эволюция пиков H1-H4 с отжигом для эпитаксиальных структур, облученных при 78 К. Измерения проводились с окном скоростей: $w_0=950 \text{ c}^{-1}$ (a) и $w_0=19 \text{ c}^{-1}$ (b).

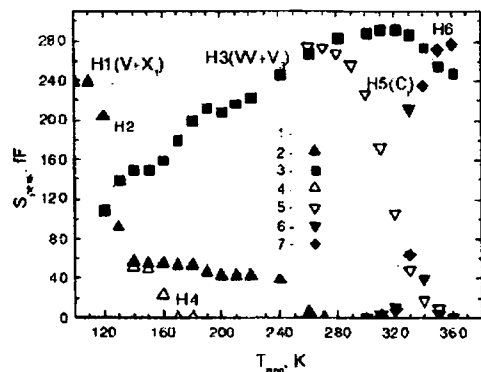


Рис. 2. Изменение амплитуд пиков РСГУ с отжигом: 1 – ловушка H1 (вакансия+X), 2 – ловушка H2 (пары Френкеля), 3 – ловушка H3 (дивакансия + тривакансия), 4 – ловушка H4, 5, 6 – ловушка H5 (межузельный углерод, 7 – ловушка H6 (комплекс C₂O_i).

Все эти факты позволили связать пик H1a с вакансией. Среди других пиков, появляющихся при $T_{\text{изм}} < 150 \text{ K}$, больше всего литературных данных имеется относительно пика H3. Пик H3 имеет энергию ионизации $\sim 0.19 \text{ эВ}$, он устойчив до температур выше 300 К. Причем он является одним из двух основных дефектов, устойчивых при комнатной температуре. Все это позволило идентифицировать его, как связанного с дивакансией и тривакансией [5]. Причем с последним дефектом связана бистабильная компонента этого пика (H3b).

Пики H1 и H3 идентифицированы и достаточно полно описаны в предыдущих статьях. В даль-

нейшем они могут использоваться как реперные при описании характеристик других ловушек.

Ловушки H2 и H4 исчезают в результате отжига при относительно низких температурах. Большая часть пика H2, расположенного между H1 и H2, отжигается при температурах 120–140 К. Остаток этого пика H2b стабилен до 240 К. При отжиге H2a температура максимума (T_{peak}) несколько изменяется. При этом сам пик довольно широк по сравнению с H1. Эти две характерные особенности позволяют сделать заключение, что пик H2 состоит из нескольких компонент.

Пик H2a образуется непосредственно в результате облучения. В то же время, аналогичного заключения нельзя сделать относительно пика H2b. Возможно, что этот пик образуется при отжиге ловушки H2a. При температурах 140–160 К также происходит незначительное изменение его формы, что может служить косвенным подтверждением его образования как продукта трансформации других дефектов.

Характерной чертой ловушек H1 и H2 является то, что их отжиг ускоряется при инжекции электронов во время подачи импульса прямого смещения. Причем отжиг имеет место уже при температуре жидкого азота (Рис. 3a). В то же время, пик H4 стабилен относительно инжекции. Можно даже говорить о некотором увеличении его концентрации.

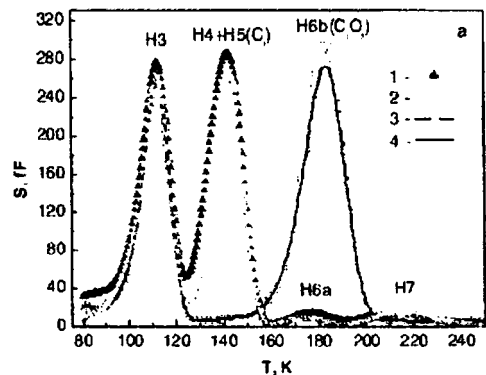


Рис. 2. Сравнение спектров РСГУ для образцов, подвергнутых инжекционно-термическому (1-3) и чисто термическому (4) отжигом

Другим результатом инжекции электронов явилось появление ловушки H5 с температурой максимума $T_{\text{peak}}=143 \text{ K}$. Численные значения параметров этой ловушки и ее поведение с отжигом позволяют идентифицировать H5 как междузельный углерод (C_i). Его появление в облученных кристаллах кремния есть результат реакции



Следовательно, по его отсутствию можно сделать вывод о том, что собственные междузельные атомы кремния неподвижны при температуре облучения и не мигрируют вплоть до температур появления междузельного углерода (ловушка H5). То есть появление пика H5 является индикатором появления подвижных собственных междузельных атомов кремния.

Межузельный углерод подвижен при комнатных температурах и исчезает с образованием более стабильных комплексов C₂C_s и C₂O_i. В на-

ших структурах концентрация углерода значительно меньше концентрации кислорода, поэтому образуется, в основном, комплекс C_2O_i (пик H6), который появляется при отжиге выше 300 К.

Хорошо известно, что при инжекции электронов Si_i являются подвижными даже при температуре жидкого гелия. В то же время, имеются данные, что, обеспечив отсутствие такой инжекции, мы можем обеспечить стабильность Si_i до комнатных температур. Оба этих свойства собственных межузельных атомов кремния хорошо соответствуют нашим результатам.

Таким образом, можно выделить несколько характерных особенностей наиболее важных дефектов.

Вакансия. Согласно литературным данным вакансия в высокоомном кремнии стабильна до $T \approx 200$ К [2]. Это подтверждается и нашими данными.

Собственный межузельный атом. Хорошо известно, что при инжекции электронов Si_i являются подвижными даже при температуре жидкого гелия. В то же время, имеются данные, что, обеспечив отсутствие такой инжекции, мы можем обеспечить стабильность до комнатных температур [2]. Оба этих свойства собственных межузельных атомов кремния хорошо соответствуют нашим результатам.

Ближние пары Френкеля. Высокая стабильность V и Si_i являются предпосылками наблюдения пар Френкеля. Наиболее подходящим кандидатом на эту роль являются ловушки, дающие пик H2a. Он образуется непосредственно при облучении, отжигается при температурах 120–140 К. Причем его исчезновение стимулируется инжекцией электронов. Концентрация этой ловушки сравнима с концентрацией изолированных вакансий.

Аналогичный дефект наблюдали ранее в работе [2]. Однако в отличие от авторов этой работы мы считаем, что пику H2 соответствует не одна, а несколько ловушек. Кроме того, имеется ряд особенностей в поведении основных дефектов решетки, которые проявляются при ионном облу-

чении, но не воспроизводятся при электронном. Во-первых, существуют различия между относительными концентрациями пиков H1 и H2a. Во-вторых, при электронном облучении отжиг H2a не сопровождается дообразованием вакансий, как это имело место при облучении альфа-частицами. По-видимому, для однозначной интерпретации указанных различий требуются более детальные исследования низкотемпературного облучения различными видами частиц.

Заключение

Использование низкой интенсивности потока электронов позволило наблюдать ряд собственных дефектов в кремнии p -типа. Показано, что и вакансии, и межузельный атом кремния при отсутствии инжекции электронов являются стабильными до температур 200 К, что создает предпосылку для наблюдения пар Френкеля. Предполагается, что простейшим парам Френкеля соответствует ловушка H2a с энергией ионизации 0.15 — 0.17 эВ.

Обнаружены различия в относительных скоростях образования собственных дефектов решетки в кремнии p -типа, облученного при криогенных температурах облученными ионами и электронами. Сравнение данных облучения различными частицами важно для понимания процессов образования первичных дефектов кристаллической решетки

Литература

1. Емцев В.В., Машовец Т.В., Михнович В.В.// ФТП – 1992. – Т. 26. в. 1. – С. 22-42.
2. Абдуллин Х.А., Мукашев Б.Н.// ФТП – 1994, – Т. 28. в. 10, – С. 1831–1841.
3. Zillgen H., Ehrhart P.// Nucl. Instrum. and Met. Phys. Res. B. – 1997. – V. 127-128. – P. 27-31.
4. Partyka P., Zhong Y., Nordlund K., Averback R. S., Robinson I. M., Ehrhart P.// Phys. Rev. B. – 2004. – V. 64, № 23 – 235207 (8 pages).
5. Ahmed M., Watts S. J., Matheson J., Holmes-Siedle A.// Nucl. Instrum. and Met. Phys. Res. B. – 2001. – V. 457, Issue 3, – P. 588-594

FORMATION AND ANNEALING OF LATTICE DEFECTS IN P-TYPE SILICON IRRADIATED WITH ELECTRONS AT CRYOGENIC TEMPERATURES

L.F. Makarenko*, S.B. Lastovski**, F.P. Korshunov**, L.I. Murin**, M. Moll***

* Belarusian State University, Minsk, Belarus, makarenko@bsu.by

** Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

***CERN, Geneva, Switzerland

It has been shown that self-interstitials formed under electron irradiation in silicon can be retained frozen till room temperatures. The intensity of electron ($E=6$ MeV) beam which allows to keep the interstitials immobile at $T_{irr}=78$ K is equal to 10^{11} cm⁻²s⁻¹. Low thermal mobility of the self-interstitials suggests that Frenkel pairs in silicon can be stable up to 100-150 K. It has been found that a broad DLTS peak having activation energy of about 0.15-0.16 eV which anneals out at 120-140 K can be identified as related to simple Frenkel pairs.

ВОЗДЕЙСТВИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ, ОСЛАБЛЕННОГО МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ЭКРАНАМИ, НА p-n-СТРУКТУРЫ В КРЕМНИИ

И.Г. Марченко, Н.Е. Жданович, П.М. Гурин, В.А. Гуринович
ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»
220072 Республика Беларусь, Минск, ул. П. Бровки 19, тел. +375-17-2841527,
эл. почта: march@ifftp.bas-nef.by

Исследовано влияния облучения высокоэнергетическими ($E = 6 \text{ МэВ}$) электронами флюенсом до $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ через алюминиевые защитные экраны разной толщины (2-14 мм) на соотношение основных параметров кремниевых p-n-структур: времени жизни неосновных носителей заряда в базовой области, прямого падения напряжения и обратного тока. Установлено, что максимальное отличие на прямой ветви ВАХ при одинаковых значениях времени жизни наблюдается при толщине экрана 14 мм, когда остаточная энергия электронов за экраном близка к значению пороговой энергии дефектообразования в кремнии. При этом достигается снижение прямого падения напряжения в сравнении с падением при толщине экрана 2-13 мм на 30% при облучении со стороны p-области и на 20% при облучении со стороны n-области. Результаты DLTS-спектроскопии позволяют предположить, что наблюдаемые эффекты могут быть связаны как с изменением концентрационного соотношения вводимых радиационных дефектов, так и с характером их распределения по глубине базовой n-области.

Введение

Известно [1], что при облучении кремниевых диодов любыми частицами и гамма-квантами с достаточно высокой энергией всегда происходит деградация его вентильных свойств, т.е. уменьшение прямой и увеличение обратной проводимости. Падение прямого напряжения при заданном токе и обратный ток при фиксированном смещении растут, а время восстановления обратного сопротивления, непосредственно связанное с временем жизни неосновных носителей в базовой области диода, падает.

В случае технологического облучения диодных структур при изготовлении быстродействующих приборов (см. например [2-4]), добиваются компромиссного снижения времени восстановления обратного сопротивления диода при разумном (допустимом) изменении (увеличении) обратных токов и потерь мощности в проводящем состоянии. Однако актуальными задачами все еще остаются снижение падения прямого напряжения на диоде и величины обратного тока в облученных быстродействующих приборах [5-7].

Результаты

В настоящей работе наблюдалось улучшение соотношения параметров диодных структур: времени жизни неосновных носителей заряда - ННЗ (τ) в базовой области, прямого падения напряжения (U_f) и обратного тока (I_a) с помощью технологии электронного облучения, используя для этих целей высокоэнергетические электроны и набор алюминиевых защитных экранов.

Объектами исследования служили p⁺-n-p⁺-структуры (в дальнейшем p-n-структуры), изготовленные по стандартной диффузионной технологии на КЭФ-32, имеющие площадь ~5 мм², толщину p⁺-области ~60 мкм, n-области ~300 мкм, p⁺-области ~20 мкм.

Для облучения образцов использовался линейный импульсный ускоритель электронов с энергией частиц 6 МэВ (длительность импульса 5 мкс, частота следования импульсов 200 Гц) при средней плотности пучка электронов $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

1. Облучение проводилось при температуре 300 К через алюминиевые экраны определенной толщины, размещаемые перед поверхностью облучаемых образцов. (Рис. 1.)

Толщина экранов была выбрана 2, 4, 6... до 14 мм. Время жизни ННЗ - τ (дырок) в n-базе p-n-

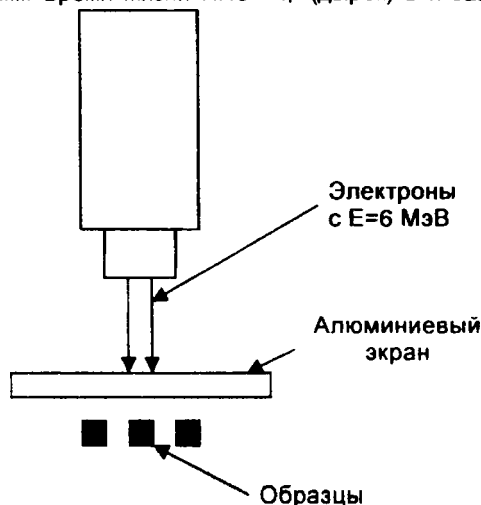


Рис. 1. Схема эксперимента.

структур контролировалось методом Лэкса при высоком уровне инжекции [8]. Для экспериментов были отобраны образцы с начальным значением (до облучения) $\tau_{p0} = 20\text{-}25 \text{ мкс}$ и одинаковой исходной величиной барьерной емкости p-n-структур. Статические характеристики структур снимались при комнатной температуре на характеристикографе TR4805-1 в импульсном режиме измерений. Для определения характеристик РД применялась методика нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (DLTS). Спектры снимались при обратном смещении -10 В, Окно скоростей $(0.523 \text{ мс})^{-1}$.

Флюенс облучения при разных толщинах экрана наращивался (выбирался) таким образом, чтобы получить одинаковые времена жизни носителей заряда (ННЗ) в n-базе структур, облученных через экраны различной толщины.

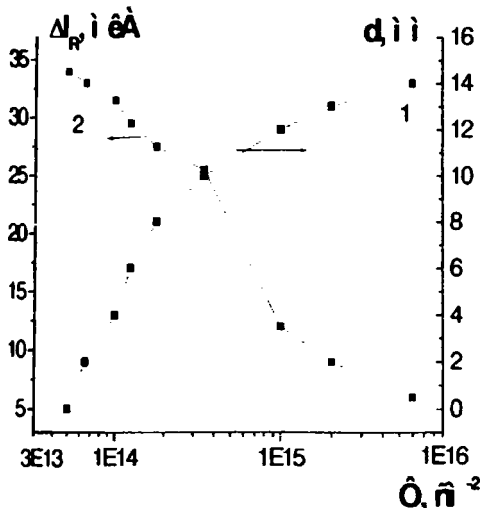


Рис. 2. Изменение приращения обратного тока диода от флюенса облучения (кр. 2) и зависимость флюенса электронов, необходимого для снижения τ_r до величины 1,5 мкс, от толщины экрана (кр. 1).

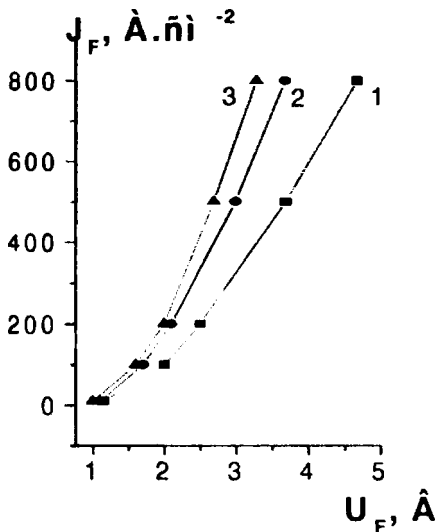


Рис. 3. Прямые ветви ВАХ облученных образцов. Кривая 1. для толщины экрана 2- 12 мм, кривая 2,3 - для 14 мм.

На рис. 2 показана зависимость флюенса облучения (Φ), необходимого для снижения величины τ_r до уровня $\sim 1,5$ мкс, от толщины экрана. Здесь же приведено изменение от флюенса обратного тока в облученном образце. Видно, что Φ растет пропорционально толщине экрана. Это согласуется с известным выражением для энергетических потерь быстрых электронов в материале экрана (Al) [9]. Интенсивность пучка электронов при этом уменьшается почти экспоненциально с ростом толщины экрана (поглотителя). Приращение обратного тока с ростом Φ – падает.

На рис. 3 представлены прямые ветви вольт-амперной характеристики образцов р-п-структур, облученных через экраны различной толщины: кр.1. получена для экрана толщиной 2-12 мм, а кр.2, 3 - для экрана толщиной 14 мм. Причем кр. 3. получена при облучении образца со стороны p^+ области, а кр. 2 – со стороны p^- области. Облучение осуществлялось одинаковой дозой элек-

тронов $\Phi = 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Как видно из этого рисунка, наблюдается снижение прямого падения напряжения на образце при фиксированном токе при толщине экрана – 14 мм. Снижение достигает 30% при облучении со стороны p^+ области и 20% – со стороны p^- области.

Обсуждение результатов

Таким образом, облучая приборную структуру высокоэнергетическими электронами, через металлоскопические экраны определенной толщины, можно изменять совокупность ее электрофизических параметров.

Наиболее вероятной причиной наблюдаемого эффекта является неоднородное легирование радиационными дефектами базовой области р-п-структуры. Дело в том, что ввиду значительной толщины базовой р-области, падающий электронный поток, предварительно ослабленный алюминиевым экраном до величин порога образования дефектов, дополнительно ослабляется проходя по базе. В результате базовая область структуры может быть неоднородно легирована радиационными дефектами со спадающим профилем по концентрации вглубь базы. Следовательно, рекомбинационные центры тоже будут повторять этот профиль распределения, формируя ВАХ облученных образцов.

Известно [10], что при взаимодействии с материалами электронное излучение изменяется по интенсивности из-за наличия экранирования и по характеру – из-за возникновения вторичных излучений. Вторичная радиация по проникающей способности превзойти первичную радиацию и привести к увеличению результирующей дозы, несмотря на ослабление первичного излучения. Наиболее значительная вторичная радиация – это тормозное излучение, создаваемое при замедлении электронов. Оно представляет собой рентгеновское излучение с непрерывным спектром, испускаемое в основном в направлении проникновения электронов. Средняя энергия рентгеновского излучения равна приблизительно одной трети от первоначальной энергии электронов.

Представлялось необходимым проверить, не связана ли сильная зависимость ВАХ (рис. 3. кр. 2,3) с особенностями возникновения спектра дефектов при совместном воздействии электронного и тормозного излучения. Имеется ввиду концентрация и сечения захвата образовавшихся центров. С этой целью были выполнены DLTS измерения образцов, облученных через экраны различной толщины и имеющих различные ВАХ. В верхней половине запрещенной зоны в общей сложности наблюдаются четыре уровня. Во первых, дефект E1 -A- центр, ($E_c - 0,17$ эВ, $\sigma_n = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^2$). Далее уровень E2 ($E_c - 0,23$ эВ, $\sigma_n = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^2$), принадлежащий двукратно отрицательно заряженному состоянию дивакансии. Затем, пик E3 ($E_c - 0,35$ эВ, $\sigma_n = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^2$). За пик E4 ($E_c - 0,42$ эВ, $\sigma_n = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^2$) ответственные по крайней мере два центра: E-центр (вакансия - фосфор) и дивакансия (однократно отрицательно заряженное состояние). В нижней половине запрещенной зоны, исследованной в режиме с инъекцией ды-

рок, отчетливо проявляется только один центр $E_V + 0,4$ эВ, $\sigma_p = 3 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$). Наблюдавшиеся уровни типичны для p-n-структур на p-Si [11].

В целом можно сказать, что система уровней дефектов качественно полностью совпадает для всех исследованных образцов. Это свидетельствует по-видимому о том, что за образование дефектов ответственны только быстрые электроны, прошедшие через экран, а тормозное излучение не дает в этот процесс дополнительного вклада. Различия в спектрах дефектов отмечены только для глубоких центров E3 и E4. Их концентрация в образцах, дающих ВАХ, изображенную на рис. 3, кр. 3., примерно на 30% меньше, чем в образцах с ВАХ на рис. 3, кр. 1.

Заключение

Таким образом, наблюдаемое поведение параметров электронно-облученных p⁺-p-n⁺-структур может быть связано как с изменением концентрационного соотношения вводимых радиационных дефектов, так и с характером их распределения по глубине базовой p-области. Вопрос о том, какая из этих двух причин основная, требует дальнейшего исследования.

Список литературы

1. Вавилов В.С., Ухин Н.А. Радиационные эффекты в полупроводниках и полупроводниковых приборах // М.: Атомиздат, 1969, 312 с.
2. Витман В.Ф., Кутлахметов А.В., Решетин В.П. и др. Тез. докл. Республ. совещания «Радиационные повреждения в твердых телах», Киев, 1974, с. 73-75.
3. Коршунов Ф.П. // Вестник АН СССР, 1982, №11, с. 80-87.
4. Вавилов В.С., Горин Б.М., Данилин Н.С. и др. Радиационные методы в твердотельной электронике // М.: Радио и связь, 1990, 184 с.
5. Губарев В.Н., Сурма А.М. и др. // Прикладная физика, 2001, № 4, с. 85-92.
6. Hazdra P. et al. // Microelectronics Journal 35 (2004) 249–257.
7. Щукина И., Некрасов М. // Силовая электроника, 2004, №1, с.15-17.
8. Lax, S.T. Newstadter // J. Appl. Phys. (1954), 25, No.9, pp.1148-1154.
9. Стародубцев В.С., Романов А.М. Прохождение заряженных частиц через вещество. // Т.: Изд – во Акад. Наук УзССР, 1962, 227с.
10. Stassinopoulos E.G. and Raymond James P. // Proc. IEEE 1988, vol. 76, №11, p.23-43.
11. Физические процессы в облученных полупроводниках / Под ред. Л.С.Смирнова. Новосибирск: Наука, 1977.-253с.

INFLUENCE OF HIGH ENERGY ELECTRON IRRADIATION, ATTENUATED BY METAL SCREENS, ON Si p-n- STRUCTURES

Marchenko I. G., Zhdanovich N.E., Gurin P.M.

Scientific-Practical Materials Research Centre NAS of Belarus

P. Brovki str. 19, Minsk, 220072 Belarus E-mail: march@ifftp.bas-net.by

The influence of high energy electron ($E = 6 \text{ МэВ}$) irradiation with fluences up to $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ attenuated by aluminum screens (2-14 mm) on trade off of basic parameters of silicon p⁺-n-n⁺-structures: minority carriers lifetime in base region, forward voltage drop and reverse current have been investigated. It is established that maximum difference in forward current-voltage curve position at equal values of carrier's lifetime is observed at screen thickness of 14 mm, when residual energy of electrons behind the screen is near the threshold energy for defect formation in silicon. In this case the forward voltage drop value decrease observed in comparison with this parameter value at screen thicknesses 2-13 mm is equal to 30% at electron beam falling from the p⁺-region side of the structure and is equal to 20% at electron beam falling from the n⁺-region side. The results obtained using DLTS-spectroscopy measurements allow us to suppose that phenomena observed can be associated with both introduced radiation defects concentrations trade off and their distribution peculiarities on the thickness of the base n-region.

РОЛЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЛУЧЕНИЯ И СТЕПЕНИ ЛЕГИРОВАНИЯ ИСХОДНЫХ КРИСТАЛЛОВ В ПЕРВИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В n-КРЕМНИИ

И.Ф. Медведева, Л.И. Мурин, В.П. Маркевич

ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению", г. Минск, ул. П.Бровки, 19,
тел.(017)284-13-11, (017)284-12-90, факс 284-15-58; e-mail: medvedeva@ifftp.bas-net.by

Исследовано влияние температуры облучения γ -квантами ^{60}Co в интервале температур 77 - 470 К и степени легирования исходных кристаллов кремния, полученных методом Чохральского и методом зонной плавки в вакууме, на эффективность образования радиационных дефектов. Установлено, что при начальных дозах облучения n-Si ($\rho = 2 \cdot 1000 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) практически все непроаннигилировавшие пары вакансий и междоузельные атомы кремния образуют электрически активные комплексы с примесями. Эффективность образования этих дефектов (А-, Е-центров, углеродосодержащих комплексов) при облучении γ -квантами ^{60}Co определяется вероятностью разделения близких пар Френкеля и наиболее существенно зависит от положения уровня Ферми в облучаемых кристаллах.

Введение

Среди полупроводниковых материалов процессы радиационного дефектообразования изучены наиболее полно в кремнии. Установлена природа большинства радиационных дефектов (РД), выяснены механизмы их образования и отжига, определены электрические и оптические характеристики основных РД. Тем не менее ряд вопросов радиационной физики в кремнии остается открытым до сих пор. В первую очередь это относится к пониманию механизмов влияния условий облучения (температура, интенсивность) и степени легирования исходных кристаллов на эффективность введения дефектов (ЭВД). В частности, хорошо известно, что с повышением температуры облучения ($T_{\text{обл}}$) вакансии и междоузельные атомы (собственные и примесные) образуют все более устойчивые комплексы между собой и примесями. Такие же комплексы образуются в процессе отжига кристаллов кремния, облученных при низкой температуре. Однако оказывается, что низкотемпературное облучение с последующим отжигом не равноценно облучению при более высоких температурах: эффективности введения одних и тех же РД в обоих случаях могут резко отличаться, причем характер изменения ЭВД зависит от вида и концентрации основной легирующей примеси.

В литературе нет однозначного мнения по поводу такого поведения ЭВД [1-3]. В одних работах считается, что изменение ЭВД с $T_{\text{обл}}$ связано преимущественно с первичными процессами, т.е. с изменением вероятности аннигиляции близких (гомогенных) пар Френкеля (БПФ). Другие авторы полагают, что зависимость ЭВД от $T_{\text{обл}}$ и степени легирования кристаллов обусловлена в основном только вторичными процессами, т.е. процессами комплексообразования и аннигиляции вакансий (V) и собственных междоузельных атомов кремния (I) на центрах (см. например [3]).

Поскольку вопрос о роли условий облучения в процессах дефектообразования представляет значительный интерес как в научном, так и прикладном отношении, мы попытались в настоящей работе, используя данные электрических измерений, разделить влияние рассматриваемых факторов ($T_{\text{обл}}$ и степень легирования исходных кри-

сталлов) на первичные и вторичные процессы радиационного дефектообразования в кремнии.

Основная часть

Исследовались кристаллы n-Si ($N_{\text{P}} = 2 \cdot 10^{12} \div 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$), полученные методом Чохральского (n-Cz-Si) и методом зонной плавки в вакууме (n-FZ-Si). Содержание кислорода и углерода в исследуемых материалах определялось оптическим методом по интенсивности соответствующих полос ИК поглощения. Образцы облучались γ -квантами ^{60}Co в интервале температур 77 - 470 К. Положение энергетических уровней РД и их концентрация определялись из измерений температурных зависимостей концентрации носителей заряда (ТЗКН).

Исследования кинетики накопления основных электрически-активных РД (А- и Е-центров, углеродосодержащих комплексов [4-8]) позволили сделать вывод, что при облучении γ -квантами ^{60}Co либо электронами с энергией $< 4 \text{ МэВ}$ практически все образующиеся свободные V и I уходят на образование этих центров. Поэтому, изучая эффективность их введения при различных условиях облучения, можно судить о влиянии последних не только на вторичные, но и на первичные процессы дефектообразования. Анализ экспериментально полученных зависимостей скоростей введения основных РД от $T_{\text{обл}}$ и степени легирования исходных кристаллов с учетом результатов по изохронному отжигу материалов, облученных при низких температурах, показал, что наблюдаемые изменения скорости введения РД в области их термической стабильности обусловлены изменением скорости генерации свободных V и I , т.е. первичными процессами.

В качестве примера на рис.1 показано изменение эффективности введения А- и Е-центров в кристаллах n-Cz-Si, с температурой облучения γ -квантами ^{60}Co . Из приведенных зависимостей видно, что в области термической стабильности этих РД (при $T_{\text{обл}} > 350 \text{ К}$ в процессе облучения происходил отжиг Е-центров) как абсолютные значения эффективности их введения, так и характер изменения ЭВД с $T_{\text{обл}}$ одинаковы. Поскольку концентрация и зарядовое состояние основных центров захвата для вакансий (кислород и фосфор) в обоих материалах различны, эти

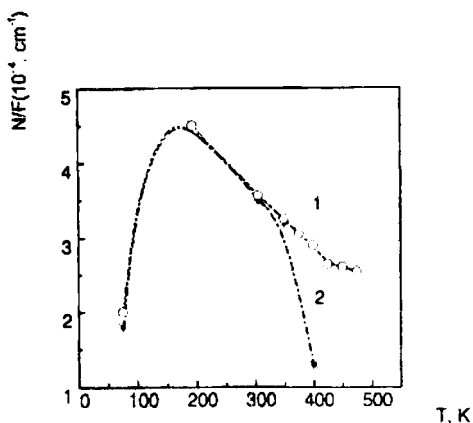


Рис.1. - Зависимость скорости введения А-центров (кривая 1) в C_2 -Si-60 и Е-центров (кривая 2) в Zr-Si-60 от температуры облучения.

результаты свидетельствуют о преимущественном влиянии $T_{обл}$ на первичные процессы дефектообразования, т.е. на процессы образования и аннигиляции гомогенных V и I. Вероятность последнего процесса, как известно, в значительной степени определяется зарядовым состоянием компонентов пары Френкеля. Изменяя температуру кристалла, мы тем самым изменяем и положение уровня Ферми (E_F), что в свою очередь может приводить к изменению зарядового состояния близких пар Френкеля. В то же время с $T_{обл}$ изменяется и пороговая энергия дефектообразования, что должно сказываться на эффективности введения дефектов. С целью более четкого разделения влияния температуры кристалла и положения E_F на первичные процессы дефектообразования было проведено облучение материалов с различным уровнем легирования при комнатной температуре и при $T = 77K$.

На рис.2 представлены зависимости начальных скоростей введения А-центров в тянучом Si, Е-центров, Si ($T_{обл} = 77 K$) и комплексов C_1-C_5 ($T_{обл} = 315 K$) в зонном n-Si (вакуумном) от уровня легирования исходных материалов (концентрация электронов n_0). Из приведенных данных видно, что эффективность введения РД существенно зависит от концентрации фосфора (предполагалось, что $n_0 \approx N_P$), причем характер этих зависимостей определяется температурой облучения. При $T_{обл} = 77 K$ скорость введения РД с ростом n_0 падает, а при $T_{обл} = 315 K$ – увеличивается. Отметим, что в последнем случае с увеличением концентрации фосфора растет начальная скорость введения не только Е-центров, но и А-центров и комплексов C_1-C_5 . При этом скорости введения этих дефектов для материалов с одинаковой концентрацией свободных носителей практически совпадают. Очевидно, что наблюдаемое одинаковое изменение скоростей введения различных по своей природе РД с уровнем легирования может быть связано только с первичными процессами, т.е. с изменением скорости генерации свободных V и I.

Таким образом, из полученных данных следует, что основные легирующие примеси в кремнии могут двояким образом участвовать в процессах

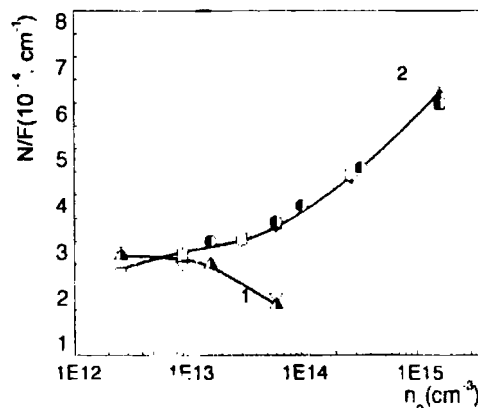


Рис.2. - Зависимость скорости введения основных РД в n-Si от уровня легирования исходного материала. 1 - $T_{обл} = 77K$, ? - С, X - Е-центр. 2 - $T_{обл} = 315 K$, 6 - А-центр, - Е-центр, V-C₁-C₅.

радиационного дефектообразования. Во-первых, атомы этих примесей принимают участие в комплексообразовании, что является хорошо установленным фактом. Во-вторых, поставляя свободные носители и определяя тем самым положение уровня Ферми в кристаллах, а соответственно, и зарядовое состояние первичных РД, легирующие примеси оказывают влияние на вероятность разделения образующихся при облучении близких пар Френкеля.

Но можно ли характеризовать материал во время облучения равновесным уровнем Ферми? Проведенные измерения проводимости образцов Si в процессе облучения γ -квантами ^{60}Co показали, что степень ионизации материала мала. Заметного изменения проводимости вследствие генерации неравновесных электронно-дырочных пар не наблюдалось даже в высокоомных материалах при низкотемпературном облучении. Это позволило считать, что положение квазиуровня Ферми для электронов при облучении практически совпадает с равновесным положением E_F в кристаллах.

На рисунке 3 показана зависимость скорости введения основных РД в n-Si от положения уровня Ферми в кристаллах при облучении γ -квантами ^{60}Co . Положение E_F изменялось как температурой ($n_0 = const$), так и концентрацией свободных носителей ($T_{обл} = const$). Из рисунка видно, что в обоих случаях характер поведения ЭВД с изменением уровня Ферми одинаков. Данный результат показывает, что именно положение уровня Ферми оказывает определяющее влияние на вероятность разделения близких пар Френкеля, образующихся при облучении γ -квантами ^{60}Co . Следует отметить, что абсолютные значения скорости введения дефектов при одном и том же положении E_F не совпадают: дефектов образуется больше при более высокой температуре облучения, что согласуется с температурными зависимостями как пороговой энергии дефектообразования [3], так и радиуса аннигиляции БПФ [9].

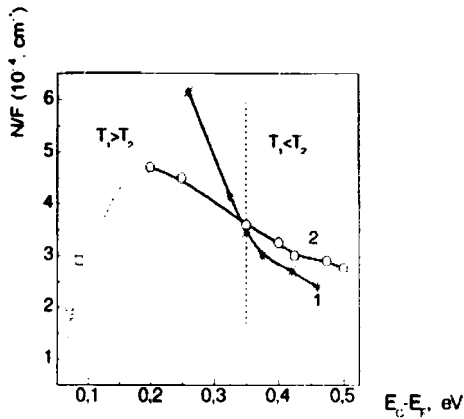


Рис.3. Зависимость скорости введения основных РД, введенных облучением γ -квантами ^{60}Co в n-Si от положения уровня Ферми в облучаемом материале. $T_{\text{обл}} = \text{const.}$ (315 K), γ (77K) - E - центр $n_a = \text{const.}$ - A-центр.

Заключение

Таким образом, совокупность результатов, полученных в настоящей работе показывает, что при начальных дозах облучения n-Si ($\rho = 2 \div 1000$ Ом·см) практически все гомогенно непроаннигилировавшие вакансии и междоузельные атомы кремния образуют электрически активные комплексы с примесями. Эффективность образования этих дефектов (A-, E-центров, углеродосодержащих комплексов) при облучении γ -квантами

^{60}Co определяется вероятностью разделения близких пар Френкеля и наиболее существенно зависит от положения уровня Ферми в облучаемых кристаллах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского Фонда фундаментальных исследований (проект T09-183)

Список литературы

1. Лукьяница В.В. // ФТП.- 2003.-Т.37, №4.-С.424-431.
2. Пагава Т.А. // ФТП.- 2006.-Т.40, №8.-С.919-921.
3. Физические процессы в облученных полупроводниках // Под ред Смирнова Л.С.- Новосибирск: Наука, 1977.-256 с.
4. Литвинко А.Г., Макаренко Л.Ф., Мурин Л.И., Ткачев В.Д. // ФТП.-1980.-Т.14, N 4.- С. 776 - 780. Каструбай И.Ф., Коршунов Ф.П., Маркевич В.П., Мурин Л.И. и др. // Докл.-1987.-Т. 31, № 4 - С. 306-308.
5. Каструбай И.Ф., Коршунов Ф.П., Маркевич В.П., Мурин Л.И. и др. // Докл. -1987.-Т. 31, №.4.- С. 306-308.
6. Asom M.T., Benton J.L., Sauer R., Kimerling L.L. // Appl. Phys. Lett.-1987.-Vol. 51, №4.-P. 156-258.
7. Маркевич В.П., Мурин Л.И. // ФТП.-1988.-Т.22, №5.- С. 911-914.
8. Березина Г.М., Каструбай И.Ф., Коршунов Ф.П., Мурин Л.И. // Докл. АН БССР-1988.-Т.22, №8.- С. 688-69
9. Крайчинский А.А, Мизрухин Л.В., Осташко Н.И., Шаховцев В.И. // ФТП.- 1985.-Т.19.- В12.-С. 2202-2204.

THE ROLE OF IRRADIATION TEMPERATURE AND CRYSTAL DOPING LEVEL IN THE PROCESSES OF PRIMERY DEFECT GENERATION IN N-TYPE SILICON

Medvedeva I.F., Murin L.I., Markevich V.P.

¹Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, P.Brovki str. 19, Minsk 220072, Belarus
Phones (017)284-12-90; (017)284-13-11, Fax 284-15-58; e-mail: medvedeva@ifftp.bas-net.by

Effect of irradiation temperature with ^{60}Co γ -rays in the range 77-470 K and doping level of Czochralski-grown and float-zone Si crystals ($\rho = 2 \div 1000$ Ohm·cm) on the generation rate of radiation-induced defects has been studied. It is found that at initial fluencies of irradiation practically all non-annihilated vacancies and self-interstitial atoms take part in the formation of electrically active complexes with impurities. The production efficiency of these defects (A-, E-centers, carbon-related complexes) is determined by the probability of close Frenkel pairs separation and depends mainly on the Fermi level position in irradiated crystals.

ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТИРОВАННОГО УГЛЕРОДА НА ТЕРМОДИФФУЗИЮ БОРА В КРЕМНИИ

А.М. Миронов¹⁾, Ф.Ф. Комаров¹⁾, А.Ф. Комаров¹⁾, О.В. Мильчанин¹⁾, В.А. Цурко²⁾, Г.М. Заяц²⁾

¹⁾НИИ прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко БГУ, ул. Курчатова, 7, Минск, 220108, Беларусь, тел. +375(17)212-48-33, e-mail: komarovF@bsu.by

²⁾Институт математики НАН Беларуси, ул. Сурганова, 11, Минск, 220072, Беларусь, тел. +375(17)284-19-64, e-mail: vtsurko@im.bas-net.by

Разработана физико-математическая модель и проведено численное моделирование процесса быстрого термического отжига кремниевой структуры, имплантированной ионами углерода и бора. Миграция атомов примеси рассматривается в составе диффундирующих комплексов вида «атом примеси- междуузельный атом». Проведен учет влияния на диффузию имплантированной примеси электрического поля, внутренних напряжений, связывания собственных междуузельных атомов кремния атомами углерода. Процесс переноса собственных междуузельных атомов описан с учетом их дрейфа в возникающем поле внутренних упругих напряжений.

Введение

Для создания субмикронных полупроводниковых приборов и интегральных микросхем необходимо введение примесей на небольшие глубины. Эта цель может быть достигнута применением плазмы, содержащей ионы требуемого элемента, либо низкоэнергетической ионной имплантацией, а также путем разработки специальных технологий (имплантация через металлизацию, слои SiO₂, диффузия из ионно-имплантированного слоя силицида, предварительно сформированного на кремнии и др.) В данной работе рассмотрено внедрение примеси в кремний путем ионной имплантации. Особые трудности связаны с формированием мелких областей *p*-типа проводимости. Атомы бора, которые преимущественно используются для получения *p*-областей, являются быстро диффундирующими в кремнии, при этом наблюдается эффект неравновесной ускоренной диффузии атомов (НУД) бора в кремнии при постимплантационных термических обработках. Одно из решений данной проблемы — проведение быстрого высокотемпературного отжига, не позволяет в значительной степени компенсировать этот эффект

Для подавления эффекта НУД бора в кремнии можно использовать совместную имплантацию бора и углерода. В этом случае, атомы углерода могут образовывать Si-C комплексы с междуузельными атомами кремния [1]. Атомы углерода являются эффективными геттерирующими агентами, поскольку такие комплексы легко формируются [2].

В настоящей работе строится модель диффузии имплантированных атомов бора в кремнии с учетом распределения имплантированных атомов углерода. Диффузия бора рассматривается в системе с миграцией неравновесных дефектов. Учитывается влияние упругих напряжений на поведение точечных дефектов.

Модель

Сделаем следующие предположения. Полагая, что процесс диффузии бора происходит на отрезке $[0, l]$ за время t_f . Концентрация донорной примеси в Si достаточно низкая, равномерно распределена в области моделирования и не меняется в течение отжига. Такие условия характер-

ны для современной технологии. Также предполагаем, что влияние вакансий на диффузию бора незначительно и распределение углерода за время термодиффузии стационарно. С учетом этих факторов диффузия бора обусловлена формированием, миграцией и диссоциацией подвижных пар, образованных атомами примеси и собственными междуузельными атомами, влиянием электрического поля [3-5]. Выражение для потока атомов бора в этом случае имеет вид

$$J = -D(\chi) \left(\text{grad}(C^I C) + \frac{C^I C}{\chi} \text{grad} \chi \right). \quad (1)$$

Здесь χ — концентрация дырок, нормированная на концентрацию собственных носителей n ,

$$\chi = n/n_i = \frac{C - N + \sqrt{(C - N)^2 + 4n_i^2}}{2n_i}, \quad (2)$$

C — концентрация атомов примеси бора в положении замещения, N — концентрация равномерно распределенной донорной примеси, C^I — нормированная к равновесной концентрации междуузельных атомов,

$$D(\chi) = D_i \frac{1 + \beta_1 \chi + \beta_2 \chi^2}{1 + \beta_1 + \beta_2},$$

где D_i — собственный коэффициент диффузии бора. Коэффициенты β_1 и β_2 , определяют относительный вклад однократно и двукратно заряженных дефектов в процессе диффузии бора.

В соответствии с законом сохранения

$$\text{div} J + \frac{\partial C}{\partial t} = 0.$$

С учетом условий (1) и (2) в одномерном случае получаем нелинейное уравнение диффузии бора.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^I(\chi) \left(\frac{\partial(C^I C)}{\partial x} + \frac{C^I C}{\sqrt{(C - N)^2 + 4n_i^2}} \frac{\partial C}{\partial x} \right) \right) \quad (3)$$

Зададим краевые условия для уравнения (3). На поверхности кристалла ($x = 0$) полагаем

$$J = K C + \mu,$$

K_s — скорость переноса примеси через поверхность, $\mu = \text{const}$, параметр. В зависимости от технологических условий отжига значения величин K_s и μ могут равняться нулю.

На правой границе области моделирования
 $(x=l)$
 $J = 0.$

Начальные условия для уравнения (3) имеют вид:

$$C(x, t)|_{t=0} = C_0(x),$$

где $C_0(x)$ – профиль имплантированной примеси [6].

Нестационарное уравнение для дефектов рассматриваем с учетом влияния на миграцию междоузельных атомов имплантированного углерода

$$\frac{\partial C^i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(d(\chi) \frac{\partial C^i}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (v C^i) - \frac{(1 + k C^c) C^i}{(l)^2} + \frac{d(\chi)}{(l)^2}. \quad (4)$$

Здесь $a(\chi)$ – эффективный коэффициент диффузии междоузлий, C^c – концентрация углерода, k – параметр, l – средняя длина пробега точечных дефектов, v – скорость дрейфа точечных дефектов,

$$v = -B(x - R_{\text{пробег}}) \exp\left(-\frac{(x - R_{\text{пробег}})^2}{2\Delta R_{\text{пробег}}^2}\right),$$

$B = \text{const}$, параметр.

Начальные условия для уравнения (4) определяются имплантационными профилями.

В глубине полупроводника ($x=l$) полагаем

$$C^i = 1.$$

При $x=0$ имеет место условие

$$d(\chi) \frac{\partial C^i}{\partial x} = \beta C^i + \gamma.$$

β – коэффициент рекомбинации, γ – поверхностная длина рекомбинации.

Численный алгоритм

Приближенное решение поставленной задачи находим с помощью метода конечных разностей [7]. Введем сетки узлов

$$\omega_x = \{t, j = 0, 1, \dots, j_0, j_0 \cdot \tau = t_f\},$$

$$\omega_y = \{x, i = 0, 1, \dots, N, N \cdot h = l\}.$$

Обозначения для разностных соотношений будем брать аналогично [7].

Пусть y, y, z – приближенные значения для C, C^i и χ соответственно.

Для уравнения (3) на сетке $\omega_x = \omega_t \times \omega_x$ строим консервативную разностную схему с опережением:

$$y_i^j = \left(a_1(z) (\bar{y}^j)_i + (a_2(z, y, \bar{y}) y_i)_x \right),$$

$$i = 1, 2, \dots, N-1, \quad j = 1, 2, \dots, j_0.$$

$$a_1(z) = 0.5(D(z) + D(z_{i-1})),$$

$$a_2(z, y, \bar{y}) = 0.5 \left(\frac{D(z_i) \bar{y}_i y_i}{\sqrt{y_i - N + 4n^2}} + \frac{D(z_{i-1}) \bar{y}_{i-1} y_{i-1}}{\sqrt{y_{i-1} - N + 4n^2}} \right).$$

Разностное условие при $x=0$ следующее

$$0.5h y_i^j|_{x=0} = a_1(z) (\bar{y}^j)_x|_{x=0} + a_2(z, y, \bar{y}) y_x|_{x=0} - K y_i^j + \mu, \quad j = 1, 2, \dots, j_0.$$

При $x=l$ получаем

$$0.5h y_i^j|_{x=l} = a_1(z) (\bar{y}^j)_x|_{x=l} + a_2(z, y, \bar{y}) y_x|_{x=l}, \quad j = 1, 2, \dots, j_0.$$

При $t=0$ полагаем

$$y(x, 0) = C_0(x), \quad i = 0, 1, \dots, N.$$

Уравнение для дефектов (4) также аппроксимируем на сетке ω_x разностной схемой второго порядка по пространству и первого порядка по времени:

$$\bar{y}_i^j = \left(a_3(z) (\bar{y}_i)_t - (v \bar{y})_x - \frac{1 + k C^c}{l^2} \bar{y} + \frac{d(\chi)}{l^2} \right),$$

$$i = 1, 2, \dots, N-1, \quad j = 1, 2, \dots, j_0.$$

Здесь $a_3(z) = 0.5(d(z) + d(z_{i-1}))$.

При $x=l$ справедливо условие

$$\bar{y}_N = 1.$$

Разностное условие на поверхности кристалла следующее

$$0.5h \left(\bar{y}_i^j|_{x=0} + (v \bar{y})_x|_{x=0} + \frac{(1 + k C^c) \bar{y}^j}{l^2} \Big|_{x=0} - \frac{d(z_i^j)}{l^2} \Big|_{x=0} \right) =$$

$$a_4(z) y_i^j|_{x=0}, \quad j = 1, 2, \dots, j_0.$$

Решение построенной системы нелинейных разностных уравнений находится итерационным методом.

Результаты и обсуждение

Для оценки применимости модели (1)–(4) к расчетам диффузионного перераспределения бора в кремнии с учетом присутствия углерода было проведено моделирование при различных начальных условиях и параметрах процессов. Полученные профили распределения сравнивались с соответствующими экспериментальными данными. Результаты сравнения с данными из [8] приведены на рисунке 1.

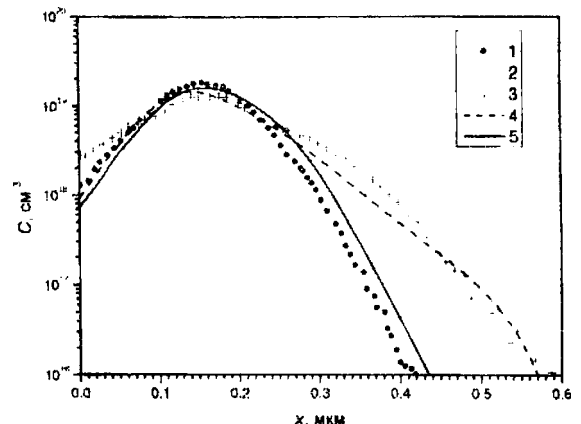


Рис. 1. Распределение бора, имплантированного в кремний с энергией 40 кэВ, доза $2,5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$: 1 – после имплантации (ВИМС); 2 – после имплантации углерода ($85 \text{ кэВ}, 5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$) и отжига $900^\circ \text{C}, 20 \text{ с}$ (ВИМС); 3 – после отжига $900^\circ \text{C}, 20 \text{ с}$. без углерода (ВИМС); 4 –

моделирование, без учета захвата собственных междоузлий Si атомами углерода; 5 – моделирование с учетом углерода.

В работе [8] ионы В⁺ (40 кэВ, $2,5 \times 10^{14}$ см⁻²) имплантировали в кремниевую подложку с предварительно имплантированным углеродом (85 кэВ, 5×10^{14} см⁻²) и без углерода. При отжиге 20 с при 900 °С образцов без имплантированного углерода наблюдалось ускорение диффузии по сравнению с равновесной в 2–3 раза (профиль глубже на 70 нм на уровне концентрации 10^{17} см⁻³), при этом форма профиля ВИМС свидетельствует о наличии области с малоподвижным бором на глубине 0,1–0,25 мкм.

Отмечено, что такой же отжиг при 10 с давал результат, совпадающий с профилем, соответствующим отжигу при 20 с, что позволяет сделать вывод: при 900 °С неравновесная ускоренная диффузия бора заканчивается за время не более 10 с. Аналогичный результат получен нами при расчете.

В случае имплантации ионов бора и углерода, начальная концентрация избыточных междоузлий выше за счет дополнительных радиационных повреждений, вызванных ионами углерода, однако происходит эффективный захват атомами углерода собственных междоузлий кремния, что приводит к подавлению неравновесной ускоренной диффузии бора.

Таким образом, модель позволила получить хорошее соответствие результатов расчета экспериментальным данным.

Благодарности

Авторы благодарны профессору О.И. Величко за участие в разработке модели.

Список литературы

1. P. A. Stolk, D. J. Eaglesham, H.-J. Gossmann, J. M. Poate // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – 66. – P. 1370-1372.
2. H. Wong, N.W. Cheung, P.K. Chu, J. Liu, J.W. Mayer // *Appl. Phys. Lett.* – 1988. – 52. – P.1023.
3. Komarov F.F., Velichko O.I., Dobrushkin V.A., Mironov A.M. // *Phys. Rev. B.* – 2006. – 74(3). Art. no. 035205.
4. Komarov F.F., Mironov A.M., Zayats G.M., Tsurko V.A., Velichko O.I., Komarov A.F., Belous A.I. // *Vacuum.* – 2007. – Vol. 81. – P. 1184-1187.
5. Fedotov A.K., Velichko O.I., Dobrushkin V.A. // *J. of Alloys and Compounds.* – 2004. – Vol. 382. – P. 283-287.
6. Burenkov A.F., Komarov F.F., Kumakhov M.A., et al. *Tables of ion Implantation Spatial Distribution.* New York / London: Gordon and Breach Sci. Publ., 1986. – 412 p.
7. Самарский А. А. *Теория разностных схем.* – М.: Наука, 1977. – 656 с.
8. N.E.B. Cowern, A. Cacciato, J.S. Custer, F.W. Saris, W. Vandervorst // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – 68 (8). – P. 1150-1152.

INFLUENCE OF IMPLANTED CARBON ON THE THERMAL DIFFUSION OF BORON IN SILICON

A.M. Mironov¹), F.F. Komarov¹), A.F. Komarov¹), O.V. Milchanin¹), V.A. Tsurko²), G.M. Zayats²)

¹*Institute of Applied Physics Problems, Belarusian State University, 7 Kurchatov Street, Minsk, Belarus 220064, e-mail: KomarovF@bsu.by*

²*Institute of Mathematics, Academy of Sciences of Belarus, 11 Surganova Street, Minsk, Belarus 220072, e-mail: vtsurko@im.bas-net.by*

We have developed physical and mathematical models, and performed numerical modelling of rapid thermal annealing of silicon-based structures implanted with carbon and boron. The diffusion of the impurities has been treated as such of impurity-interstitial pairs. We also have taken into account the influence of electrical fields, internal strain, and the bonding of the silicon interstitials by carbon. The resulting transport of the silicon interstitials has been described subject to their drift due to the emergent fields of the internal strain.

ДИНАМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ДАЛЬНОДЕЙСТВИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ. РАДИАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

В.В. Овчинников

Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург, 620016, ул. Амурдсена 106,
(343)267-87-74, vladimir@iep.uran.ru

Анализируются различные аспекты воздействия ионизирующих излучений на вещество. Обосновывается особая роль радиационно-динамического воздействия на метастабильные среды. Отмечается, что взрывное энерговыделение в области плотных каскадов атомных столкновений может достигать значений $\sim 0,5$ эВ/атом и выше, при характерных временах процесса порядка $\sim 10^{-12}$ с. В результате облучение может инициировать в метастабильных средах самораспространяющиеся фазовые превращения (на фронте эмиттируемых каскадными областями ударных волн). Такие превращения объясняют природу динамических эффектов дальнего действия в неравновесных конденсированных средах при корпускулярном облучении (в том числе низкодозном). Обсуждается природа явления «радиационного отжига» материалов и приведены примеры его использования в качестве альтернативы печному отжигу (при пониженных температурах и в течение существенно более короткого времени). Описаны методы улучшения электрических, магнитных и механических свойств материалов с использованием радиационно-динамических эффектов.

Введение

«Эффект малых доз», заключающийся в воздействии ионизирующих излучений на структуру и свойства материалов при незначительном числе смещений на атом [1,2], а также «эффекты дальнего действия»¹ при облучении конденсированных сред пучками ускоренных ионов [3-5] не получили убедительного объяснения в рамках классических теоретических моделей радиационной физики твердого тела.

Очевиден также факт несостоятельности попыток построения теорий этих явлений, основанных исключительно на генерации при облучении пар Френкеля, дислокаций и других дефектов, так как масштабы дальнего действия при ионной имплантации зачастую многократно превышают размеры зерен в поликристаллах, границы которых являются стоками либо препятствиями для всех типов дефектов.

подавляющая часть предложенных механизмов дальнего действия не учитывает отклика подвергаемой воздействию среды, что имеет принципиальное значение.

Настоящая работа посвящена краткому анализу роли некоторых важных аспектов физики воздействия ионизирующих излучений на вещество, в связи с вышеуказанными проблемами. Обосновывается, особая роль радиационно-динамического воздействия ионизирующих излучений на метастабильные среды.

Радиационно-динамические (РД) эффекты при корпускулярном облучении

1. Формирование послекаскадных ударных волн

Развитие каскада атомных столкновений до момента его термализации, т.е. до состояния «термического пика», происходит за время порядка 10^{-12} с. Для сравнения, характерные времена химического и ядерного взрыва составляют, соответственно, 10^{-5} и 10^{-8} с.

Максимальная температура каскадной области может быть оценена как отношение энергии E первичного атома отдачи (или ускоренного иона) к числу атомов вещества в термализованном каскаде. Такая оценка достаточно хорошо согласуется с результатами расчета методом Монте-Карло [6] и экспериментальными данными [7]. Для тяжелых ионов эта температура может составлять 5000-6000 К и выше.

Скорость выделения энергии в плотных каскадах почти такая же как, как при ядерном взрыве (температура ядерной плазмы $\sim 10^8$ К), хотя удельное энерговыделение более чем в 10^4 раз ниже.

Предельная величина давления в каскадной области может быть грубо оценена как $P = E/V(c_H/c_V - 1)$ [8, 9], и составляет, как минимум, несколько десятков килобар. Резкое расширение сильно разогретой каскадной области может породить почти сферическую (в случае не слишком легких ионов) ударную волну (рис. 1а). Наиболее вероятная энергия первичных атомов отдачи для реакторных нейтронов и тяжелых заряженных частиц находится в пределах от нескольких десятков до нескольких сотен кэВ.

При этом атомы отдачи создают на длине их пробега (в пределах ~ 1 мкм) один или несколько плотных каскадов атомных столкновений. То есть возникновение наноразмерных областей взрывного энерговыделения с испусканием наноразмерных ударных волн представляет собой общее явление для различных видов корпускулярного излучения (исключая легкие частицы с массой меньшей массы нуклона).

Это же относится и к процессам самооблучения расщепляющихся материалов [7], сопровождающихся их старением.

Следует отметить, что взрывное энерговыделение с эмиттацией уединенных ударных волн до сих пор никак не учитывается при исследовании поведения конденсированных сред, в том числе сред с высокой запасенной энергией, в условиях облучения.

¹ Изменение структуры и свойств приповерхностных слоев материалов при ионной бомбардировке на глубине многократно (иногда на несколько порядков величины) превышающей проективные пробеги ионов.

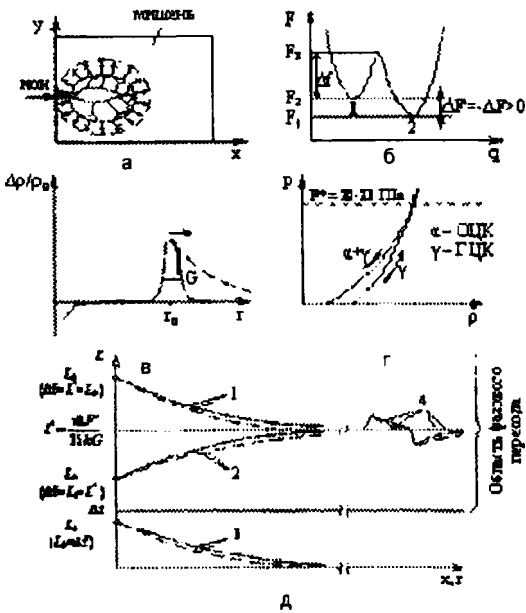


Рис. 1. Иллюстрация к природе радиационно-динамических структурно-фазовых превращений: (а) эмиссия наноразмерной ударной волны плотным каскадом атомных столкновений, (б) схема изменения свободной энергии ΔF системы (1 – метастабильное, 2 – стабильное состояние), (в) профиль послекаскадной ударной волны (относительное изменение плотности среды) [7], (г) необратимый фазовый переход в сплаве $Fe_{80}Ni_{20}$ при гидростатическом сжатии, (д) графическое изображение решения уравнения $d\epsilon/d\xi = -2\beta\epsilon + \Delta F/(kG)$ для плоской (сплошная линия) и для сферической (штриховая линия) волны, 1, 2 и 4 – незатухающая саморегулируемая по амплитуде волна, 3 – затухающая волна

2. Распространение послекаскадных ударных волн в стабильных и метастабильных средах

Распространение послекаскадных ударных волн в термодинамически равновесных (стабильных) конденсированных средах исследовалось в работах [10,11] и др. По имеющимся оценкам [10,12], давление на фронте послекаскадных ударных волн в случае облучения тяжелыми ионами может превышать не только реальный (обусловленный напряжениями разблокировки дислокаций), но и теоретический предел текучести твердых тел. В последнем случае напряжения на фронте ударной волны достаточны для течения, бездефектного материала с перемешиванием атомов среды. При этом происходит образование новых дислокаций и других дефектов за фронтом волны. Вслед за областью повышенного давления следует волна разгрузки [10,11].

Аномальный массоперенос [7] при прохождении большого числа уединенных ударных волн может являться альтернативой обычному диффузионному массопереносу. Резко увеличивается число смещений на атом [13] в объеме материала, хотя температура при этом может быть недостаточной для протекания обычных процессов диффузии и радиационно-усиленной диффузии. Различие энергий парного взаимодействий w_{ij} для атомов разного сорта в условиях «радиационно-динамического» течения материала на фронте волны может приводить к коррелированным перегруппировкам атомов [9] и, в итоге, к внутри-

фазовым перестройкам и фазовым превращениям [7,13] в конденсированных средах с образованием ближнего и дальнего атомного порядка (которые в обычных условиях контролируются диффузионными процессами).

В работе [14] показано, что ударная волна способна преодолевать границу зерна, теряя при этом порядка 20% своей энергии.

Послекаскадные ударные волны за счет высокого давления на их фронте могут инициировать также бездиффузионные процессы типа мартенситных превращений [7] (рис. 1а).

3. Теоретические модели самоподдерживающихся (самораспространяющихся) радиационно-индуцированных структурно-фазовых превращений в метастабильных средах

В работе [15] рассмотрено распространение солитонной волны жесткого профиля (рис. 1б), в метастабильной среде. Вместо обычного уравнения затухания: $d\epsilon/d\xi = -2\beta\epsilon$ записано уравнение $d\epsilon/d\xi = -2\beta\epsilon + \Delta F/(kG)$, учитывающее выделение энергии на фронте волны (см. рис. 1б), осуществляющей структурно-фазовое превращение в метастабильной среде, где ϵ – энергия в максимуме профиля волны (в расчете на атом/молекулу среды), $\xi = x$, $\beta = \delta/v$ для плоской и $\xi = r$, $\beta = \delta/v + 1/r$ для сферической волны (x и r – координаты фронта, δ – коэффициент, поглощения, v – скорость волны), k и G коэффициент формы и ширина профиля волны (рис. 1в) на половине высоты (в случае гауссовского профиля $k = \sqrt{\pi/4 \ln 2} \approx 1,06$ [15]).

Для плоской волны решение имеет следующий вид²:

$$\epsilon(x) = \begin{cases} \epsilon_0 \exp[-2\delta(x-x_0)/v] & \epsilon_0 < \Delta f, \\ \epsilon_0 - (\epsilon_0 - \epsilon_1) \exp[-2\delta(x-x_0)/v] & \epsilon_0 \geq \Delta f, \end{cases} \quad (1)$$

где $\epsilon_1 = \Delta F' / (2\delta \cdot kG)$.

При $\epsilon_0 < \Delta f$ (рис. 1д) наблюдается обычное затухание волны. При $\epsilon_0 > \Delta f$ и одновременном выполнении условия $\epsilon^* > \Delta f$ формируется авторегулируемая по амплитуде волна (восстанавливающая свою амплитуду в случае ее возмущений на неоднородностях среды). Анализ решений для других соотношений управляющих параметров ϵ_0 , Δf и ϵ^* также не составляет труда. Используя приведенные в работе [11] сведения о затухании послекаскадной волны в стабильной среде в радиусе порядка 100 нм, а также учитывая, что ширина профиля уединенной волны на половине высоты составляет, согласно этой же работе, порядка 1 нм, легко оценить, что условие $\epsilon^* > \Delta f$ выполняется уже, ориентировочно, при $\Delta F'_c > 0,02 \cdot \Delta f$.

Это означает, что даже весьма малая подпитка волны в ходе структурно-фазовых превращений делает ее незатухающей. Необходимо лишь, чтобы энергия ускоренной частицы, выделяемая в области каскада (в расчете на атом каскада: $E/N\epsilon_0$), заведомо превышала энергию, необходимую для совершения работы по преодолению энергетического барьера Δf , разделяющего ста-

² Для сферической волны решение имеет более сложный, но качественно аналогичный вид.

бильное и метастабильное состояние, и, кроме того, характерный размер (радиус) R_0 каскада существенно превышал характерную длину теплопроводности (чтобы тепло не успело "убежать" из области каскада до его термализации и испускания ударной волны):

$$\sqrt{\alpha \tau} \ll R_0 \ll \left(\frac{E}{4 \pi n \Delta f} \right) \quad (2)$$

где τ – время термализации каскада, α – коэффициент температуропроводности, n – атомная плотность вещества.

В работе [7] нами был применен более строгий гидродинамический подход к данной проблеме с использованием уравнения состояния Алтшулера-Бушмана-Фортова (см. также вариант уравнения и обозначения в работе [10]):

Численное решение гидродинамических уравнений [7] в целом подтвердило изложенные выше результаты, относящиеся к моделированию распространения солитонной волны жесткого профиля в метастабильной среде.

Радиационная обработка материалов с использованием радиационно-динамических эффектов

В качестве объектов воздействия пучков ускоренных ионов (N^+ , Ar^+ , Fe^+ , Cu^+) были выбраны метастабильные среды с высокой запасенной энергией (рис. 2 а-е).

Во всех случаях осуществлялся мониторинг температуры облучения.

Общим для всех сплавов является то, что, в силу наличия радиационно-динамической составляющей воздействия корпускулярного излучения на вещество, температурный порог перехода из метастабильного состояния в стабильное (рис. 2 а-в) существенно понижается по сравнению с соответствующими температурным порогом чисто термостимулированного перехода. Снижение температуры перехода составляет от 50 до 200 К для разных сплавов.

Выводы

1. Различные виды корпускулярного излучения, за исключением частиц с массой, меньшей массы нуклона, образуют зоны взрывного энерговыделения в конденсированных средах с эмитацей ударных волн. Плотность энергии в этих зонах может превышать 0.5 эВ на атом. При этом уносимая ударной волной энергия достаточна для инициирования перехода метастабильных сред в состояние с более низкой свободной энергией.

2. Даже при небольшом положительном балансе превращения ($\Delta F \sim (0.01-0.1)\Delta f$), могут инициироваться самоподдерживающиеся (самораспространяющиеся) фазовые превращения объясняющие природу динамических эффектов дальнего действия при облучении.

3. Генерируемые облучением ударно-волновые процессы, описываемые уравнениями гидродинамики, названы *радиационно-динамическими* эффектами в отличие от хорошо

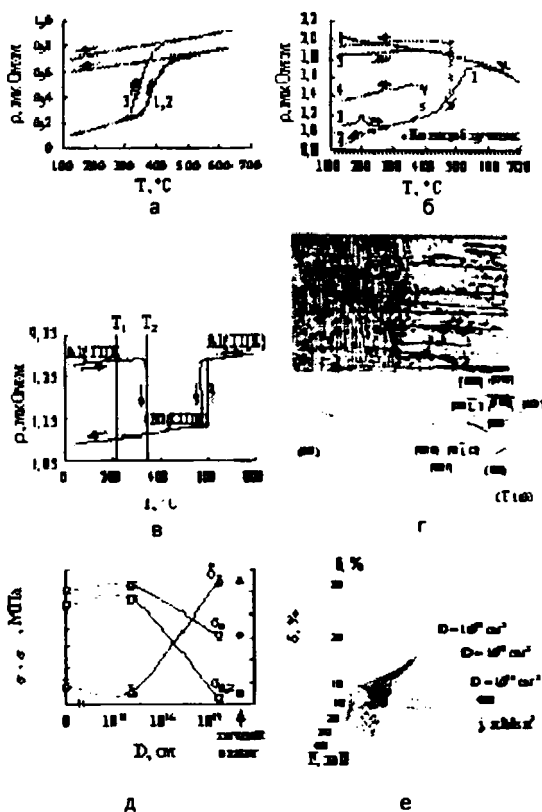


Рис. 2. Примеры радиационно-динамических эффектов дальнего действия характера и их использование для радиационной обработки материалов: (а) снижение температуры фазового перехода, изменение ρ и ТКС для сплава $Fe_{60}Ni_{31}$ (кривая 3) при облучении ионами аргона Ar^+ ($E = 20$ кэВ, $j = 80$ мкА/см²), в сравнении с обычным нагревом (кривые 1, 2) [7], (б) электросопротивление разупорядоченного закалкой сплава $FePd_3Au$ при нагреве и охлаждении (кривая 1), а также при облучении (кривые 2-6) пучками ионов Ar^+ ($E = 20$ кэВ, $j = 100$ мкА/см²), для задания различных температур облучения использовался нагреватель [13], (в) значение температуры фазового перехода $A1 \rightarrow B2$ в сплаве $Pd_{45}Cu_{55}$ при обычном нагреве (T_1) и в ходе облучения ионами Ar^+ (T_2) ($\Delta T = T_2 - T_1 = 135$ °С) [7], (г) магнитная доменная структура и схема замыкания доменов в кристалле кремнистого железа Fe – 3% Si после облучения ионами Ar^+ [7] (правая часть поверхности в ходе облучения была закрыта маской, стрелки показывают направления намагниченности в доменах), (д) результаты радиационного и печного отжига промышленного сплава $AlMg6$ (образцы листового проката толщиной 3 мм) [16], (е) влияние различных режимов радиационного отжига на пластичность сплава $AlMg6$

изученных радиационно-стимулированных миграционных процессов.

4. Вязкое течение материала на фронте послекаскадных волн может являться альтернативой диффузионному массопереносу в конденсированных средах. Подвижность атомов увеличивается также за счет понижения энергии активации процесса миграции атомов в результате радиационной тряски [17] решетки ударными волнами.

5. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что радиационно-динамические эффекты наиболее эффективно инициирует процессы, которые не требуют массопереноса на боль-

шие расстояния, такие как массивные (мартенситные) превращения, превращения типа «атомный беспорядок»-«атомный порядок», старение пересыщенных твердых растворов с выделением мелких фаз, взрывные дислокационные перестройки и др.

6. Эффект радиационно-динамического воздействия излучений на метастабильные среды позволяет предложить операцию радиационного отжига конденсированных сред (в качестве альтернативы печному отжигу). Эффективность такого отжига доказана при улучшении электрических, магнитных свойств материалов, а также модификации механических свойств (снятия нагартовки). Состояния, достижимые при радиационном отжиге, могут существенно отличаться от состояний формирующихся при печном отжиге, что открывает новые возможности управления свойствами материалов. Радиационный отжиг требует существенно меньших затрат энергии, значительно меньшего времени обработки и протекает при существенно (на 50-200 К) более низких температурах.

Список литературы

1. Мамонтов А.П., Чернов И.П. Эффект малых доз ионизирующего излучения. - М.: Энергоатомиздат, 2001. - 286 с.
2. Диденко А.Н., Шаркеев Ю.П., Козлов Э.В., Рябчиков А.И. Эффекты дальнего действия в ионно-имплантированных металлических материалах. Томск: Изд-во НТЛ, 2004. - 326 с.
3. Гусева М.И. // Итоги науки и техники. Серия: Пучки заряженных частиц и твердое тело. Физические основы лазерной и пучковой технологии. - М.: ВИНТИ, 1984. - Т. 5. - С. 5-54.
4. Мартыненко Ю.В. // Итоги науки и техники. Сер. Пучки заряженных частиц и твердое тело. - М.: ВИНТИ, 1993. - Т. 7. С. 82-112.
5. Бородин С.Н., Крейнделъ Е.Ю., Месяц Г.А., Овчинников В.В., Шабашов В.А. // Письма в ЖТФ. - 1989. - Т. 15. - 17. - С. 51
6. Biersack J.P. Haggmark L.G. // Nucl. Instr. and Meth. - 1980. - 174. - P. 257.
7. Овчинников В.В. // УФН. - 2008. - Т. 178. - 9. - С. 992.
8. Диденко А.Н., Лизачев А.Е., Куракин И.Б. Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов. - М.: Энергоатомиздат, 1987. - 184 с.
9. Ovchinnikov V.V., Goloborodsky B.Yu., Gushchina N.V., Semionkin V.A., Wieser E. // Appl. Phys. A. - 2006. - 83. - P. 83.
10. Zhukov V., Ryabenko A. // Radiation Effects. - 1984. - 82. - P. 85.
11. Жуков В.П., Демидов А.В. // Атомная энергия. - 1985. - 59. - С. 29.
12. Thompson D.A. // Radiation Effects. - 1981. - 56. - P. 105.
13. Ovchinnikov, Chernoborodov V.I., Ignatenko Yu.G. // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. - 1995. - В 103. - P. 313.
14. Псахье С.Г., Зольников К.П., Кадыров Р.И., Руденский Г.Е., Шаркеев Ю.П., Кузнецов В.М. // Письма в ЖТФ. - 1999. - 25. - С. 6.
15. Ovchinnikov V.V. // Proceedings XVI International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum 2259 (Ed. Mesyats G.A.). - 1994. - P. 605.
16. Ovchinnikov V.V., Gushchina N.V., Chemerinskaya et al. // Известия вузов. Физика. - 2006. - 8 (Приложение). - С. 350.
17. Инденбом В.Л. // Письма в ЖТФ. - 1979. - Т. 5. - 8. - С. 489.

LONG-RANGE DYNAMIC EFFECTS UNDER CORPUSCULAR IRRADIATION. RADIATION METHODS OF MATERIALS TREATMENT

V.V. Ovchinnikov,

¹Institute of Electrophysics UB RAS, 106 Amundsena Str., Ekaterinburg, 620016, (343)267-87-74, vladimir@iep.uran.ru

The paper is dedicated to analysis of various aspects of ionizing radiation effects on materials and substantiates a special role of radiation-dynamic effects on metastable media. It is shown that energy release in the region of a cascade, which may reach 0.5 eV/atom and higher, is sufficient to initiate metastable media transition to states with much lower free energy. It was established that, even with a weak positive response of a medium (transformation balance), irradiation may initiate self-sustained phase transformations at the front of post-cascade shock waves. Such transformations explain the nature of long-range dynamic effects. "Radiation annealing" of metals and alloys has been substantiated and implemented in practice as an alternative to furnace annealing: it takes place at lower temperatures and within a much shorter time. Methods improving electrical, magnetic and mechanical properties of materials have been developed.

ИМПЛАНТИРОВАННЫЙ ИОНАМИ КСЕНОНА КРИСТАЛЛ ПРИРОДНОГО АЛМАЗА: СОСТОЯНИЕ СПИНОВОГО СТЕКЛА

О.Н. Поклонская, Н.М. Лапчук, Н.А. Поклонский, С.А. Вырко

Белорусский государственный университет,

пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь тел. 2095110, poklonski@bsu.by

Методом электронного парамагнитного резонанса исследован кристалл природного алмаза, имплантированный ионами ксенона с энергией 130 МэВ и суммарной дозой $6.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$

Введение

В основе процессов формирования углеродных наноструктур под действием ионной имплантации в алмазе лежит явление самоорганизации радиационных дефектов [1]. Описание деталей этого явления внутри имплантированного слоя все еще отсутствует (см., например, [2]).

Ранее было обнаружено [3] проявление оптической активности дефектов, ассоциированных с атомами инертных газов (введенных в алмаз посредством имплантации). Роль имплантированного в кристаллический кремний неона в формировании слоев аморфного кремния с аномально высокой плотностью оборванных Si-Si-связей и возникновении в них магнитного упорядочения выявлена в работе [4].

В работе [5] исследовался электронный парамагнетизм кристаллов природного алмаза после имплантации в них ионов ксенона (энергия иона 500 кэВ, доза $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) и последующей обработки водородной плазмой. Был обнаружен сигнал ЭПР (фактор спектроскопического расщепления $g \sim 2.9$, ширина линии $\sim 16 \text{ мТл}$), характерный для проявления ферромагнитного упорядочения нескомпенсированных магнитных моментов электронов. (Согласно [6] ферромагнитное состояние может реализоваться в исходно немагнитных кристаллических структурах, обладающих sp^3 -типом химических связей.)

Цель работы заключается в выявлении магнитной активности имплантированного немагнитной примесью природного алмаза типа IIa при комнатной температуре.

Эксперимент

Регистрация электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) осуществлялась на спектрометре «RadioPAN» SE/X-2543 в X-диапазоне при включенной автоподстройке частоты клистрона по частоте СВЧ-резонатора с типом колебаний H_{102} . Поляризуемое магнитное поле модулировалось с частотой 100 кГц; чувствительность спектрометра $\sim 3 \cdot 10^{12}$ спин/мТл. Для контроля добротности резонатора и настройки фазы модуляции магнитного поля использовался сигнал ЭПР рубина. Сигналы ЭПР регистрировались при нормальных условиях (комнатная температура, на воздухе, в темноте). Наблюдался синфазный сигнал первой производной от резонансного поглощения СВЧ-излучения по магнитному полю (фаза опорного сигнала и фаза сигнала ЭПР на входе синхронного детектора совпадали).

Исследовался кристалл природного алмаза типа IIa в виде пластины толщиной $\sim 0.85 \text{ мм}$ и

площадью $\sim 5.6 \text{ мм}^2$. Вначале проводились измерения ЭПР исходного образца. Затем образец имплантировали ионами Xe^{2+} дозой (флюенсом) $\Phi_1 = 1.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$; кинетическая энергия иона ксенона $E = 130 \text{ МэВ}$. Далее, после измерений ЭПР, в ту же сторону пластины проводилась повторная имплантация дозой $\Phi_2 = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. В итоге суммарная доза ионов ксенона составила $\Phi_1 + \Phi_2 = 6.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Имплантация алмаза ионами Xe проводилась в ОИЯИ (г. Дубна, Россия). При имплантации температура образца не превышала 50°C . Значения среднего проективного пробега $R_p \sim 9 \text{ мкм}$ ионов ксенона и эффективной толщины слоя радиационных дефектов $\delta \sim 3 \text{ мкм}$ оценивались с помощью программы TRIM [7].

Зависимость интенсивности I сигнала ЭПР оборванных C-C-связей в алмазе от дозы имплантации Φ ионов Xe приведена на рис. 1.

Только после повторной ($\Phi_2 = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) имплантации алмаза наблюдалось (рис. 2 и 3) скачкообразное изменение g -фактора (и ширины линии ЭПР) при увеличении мощности СВЧ-излучения P . (Отметим, что мощность P пропорциональна квадрату напряженности n_1 магнитной компоненты СВЧ-поля; значению H_{1m} соответствует $P_m = 70 \text{ мВт}$.) Для проверки столь необычной зависимости g -фактора от величины P была проведена серия измерений при двух ориентациях образца в резонаторе: плоскость имплантации перпендикулярна (рис. 2) и параллельна (рис. 3) индукции поляризуемого магнитного поля.

Из сопоставления рис. 2 и 3 видно, что радиационные дефекты обладают анизотропией магнитной активности, которая проявляется в изменении g -фактора при повороте образца в H_{102} -резонаторе. Поэтому проводились многократные (до пяти раз) измерения сигнала ЭПР при разных

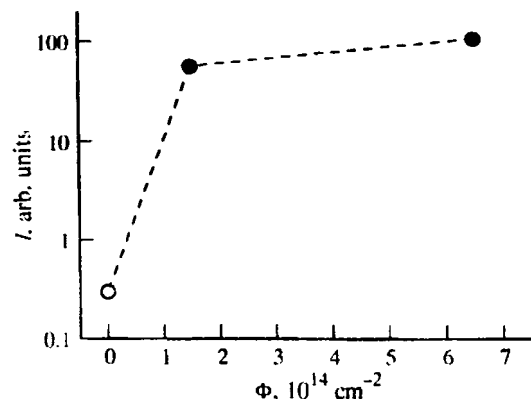


Рис. 1. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР оборванных sp^3 -связей между атомами углерода в алмазе от дозы имплантации ионов ксенона.

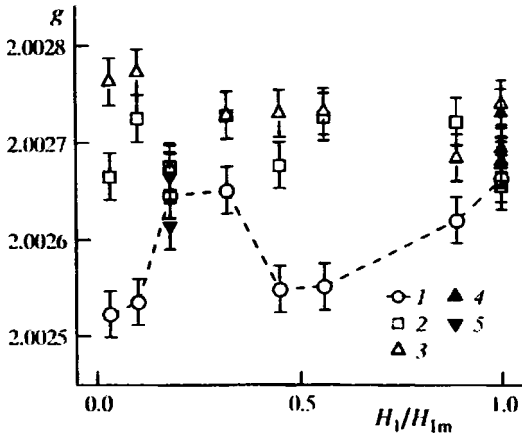


Рис. 2. Зависимости g -фактора сигнала ЭПР природного алмаза после имплантации дозой $\Phi_1 + \Phi_2 = 6.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ионов Хе от напряженности H_1 магнитной компоненты СВЧ-поля в резонаторе. Магнитная индукция внешнего постоянного (поляризующего) магнитного поля перпендикулярна плоскости имплантированного слоя. Символами 1–5 обозначены номера последовательных измерений зависимостей $g(H_1)$. Регистрация каждой зависимости $g(H_1)$ выполнялась в течение примерно 1 ч.

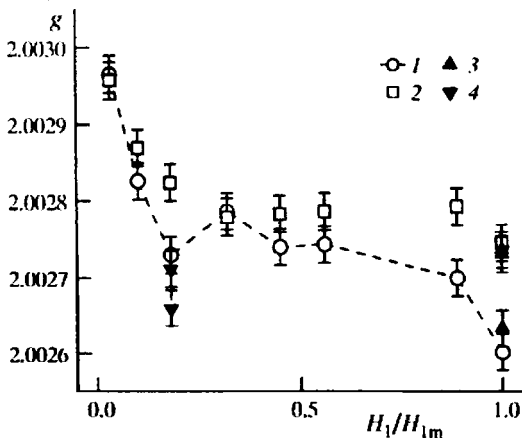


Рис. 3. Зависимости g -фактора сигнала ЭПР природного алмаза после имплантации дозой $\Phi_1 + \Phi_2 = 6.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ионов Хе от напряженности H_1 магнитной компоненты СВЧ-поля. Магнитная индукция внешнего постоянного магнитного поля параллельна плоскости имплантированного слоя. Последовательные измерения зависимостей $g(H_1)$ обозначены 1–4; штриховая линия соединяет значения g -фактора в зависимости 1. уровнях мощности СВЧ-излучения

Встает вопрос о погрешности определения каждого значения g -фактора при фиксированном значении СВЧ-мощности (см. рис. 2 и 3). Для этого был выполнен расчет погрешности определения g -фактора. Величина g -фактора по данным ЭПР определяется выражением [8, 9]:

$$g = \hbar \omega / \mu_B B_r, \quad (1)$$

где $\hbar = h/2\pi$ — постоянная Планка, $\omega/2\pi$ — частота СВЧ-излучения в резонаторе спектрометра, μ_B — магнетон Бора, B_r — резонансное значение индукции внешнего постоянного магнитного поля.

Среднеквадратичная ошибка при расчете величины g -фактора по (1) есть [10–12]:

$$\frac{\overline{\delta g}}{g} = \sqrt{\left(\frac{\overline{\delta \hbar}}{\hbar}\right)^2 + \left(\frac{\overline{\delta \omega}}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{\overline{\delta \mu_B}}{\mu_B}\right)^2 + \left(\frac{\overline{\delta B_r}}{B_r}\right)^2}. \quad (2)$$

Стандартная относительная неопределенность физических постоянных [13–15]:

$$\overline{\delta \hbar} / \hbar = 5 \cdot 10^{-8}, \quad \overline{\delta \mu_B} / \mu_B = 2.5 \cdot 10^{-8}. \quad (3)$$

Рабочие параметры ЭПР-спектрометра таковы:

$$\overline{\delta \omega} / \omega = 1 \cdot 10^{-5}, \quad \overline{\delta B_r} / B_r \sim 6.5 \cdot 10^{-6}. \quad (4)$$

Итак, из (2) с учетом (3) и (4) искомая относительная погрешность определения g -фактора:

$$\overline{\delta g} / g = 1.2 \cdot 10^{-5}.$$

Расчитанная относительная погрешность величины g -фактора позволяет сделать вывод о том, что «скачки» величины g -фактора не случайны, а являются проявлением того, что окружение среднестатистической оборванной С–С-связи меняется, т. е. происходит либо локальное намагничивание, либо локальное размагничивание при воздействии на имплантированный кристалл алмаза внешнего магнитного поля и СВЧ-излучения.

В имплантированном ионами ксенона алмазе нами обнаружено увеличение амплитуды сигнала ЭПР при каждом последующем измерении образца (примерно в 1.3 раз по сравнению с предыдущим измерением). Увеличение амплитуды сигнала ЭПР в имплантированном ксеноном кристалле природного алмаза можно объяснить исходя из результатов работы [16]. Регистрация ЭПР имплантированного алмаза сопровождается изменением его дефектов структуры: релаксацией механических напряжений в имплантированном слое и его окрестности, изменением концентрации точечных дефектов и др. Подобное явление наблюдалось в работе [17], где показано, что при нормальных условиях под воздействием магнитного поля и СВЧ-излучения примерно в 400 раз увеличивается скорость деградиционных процессов, приводящих к изменению концентрации парамагнитных центров в пористых композитах на основе SiO_2 .

Немонотонное (скачкообразное) изменение g -фактора при увеличении СВЧ-мощности в целом согласуется с представлениями [18, 19] о поведении нескомпенсированных магнитных моментов электронов в иерархических конденсированных системах (спиновых стеклах). Можно предположить, что сильнодефектный слой алмаза, образованный в результате имплантации ксенона (энергия иона 130 МэВ, суммарная доза $6.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$), представляет собой спиновое стекло.

Модель модифицированного ионной имплантацией ксенона слоя природного алмаза представлена на рис. 4. На глубине среднего проективного пробега ионов $R_p \sim 9 \text{ мкм}$ в кристалле образуется слой из собственных дефектов (атомные вакансии, междоузельные атомы и их ассоциаты), а также атомов (или даже ионов) ксенона. Этот сильнодефектный слой микронной толщины создает механические напряжения в алмазной матрице. Так как концентрация нескомпенсированных магнитных моментов электронов в этом слое велика, то возможно их локальное упорядочение. Следуя данным, представленным в работах [20, 21], можно предположить, что в имплантированном ксеноном природном алмазе возникают метастабильные состояния как атомных

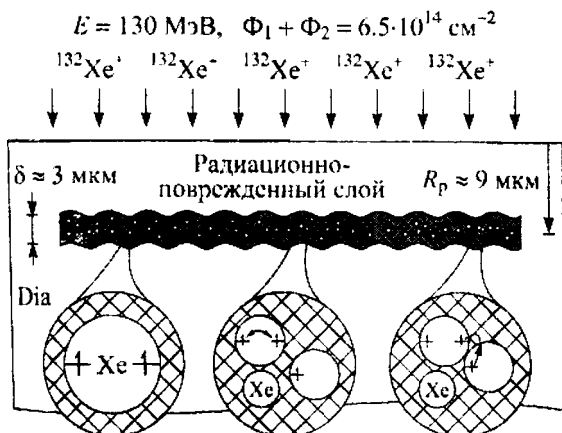


Рис. 4. Модель имплантированного ионами Хе слоя природного алмаза. Показаны нескомпенсированные спины электронов (атомы Хе препятствуют образованию ковалентных С-С-связей на поверхности нанопор), дефектов решетки, так и магнитных моментов электронов.

Совокупность полученных нами экспериментальных данных ставит, в основном, две задачи: 1) Установить критические дозы ионов инертных газов, необходимые для проявления (по спектрам ЭПР) магнитного упорядочения в алмазе. 2) Определить температурную стабильность модифицированного имплантацией слоя в кристаллической матрице алмаза, дефекты которой образуют спиновое стекло.

Представляется, что решение этих задач позволит приблизиться к управлению магнитными свойствами алмазов с последующим интегрированием их в магнитоэлектронику.

Заключение

1. После имплантации кристалла природного алмаза типа IIa ионами ксенона $^{132}\text{Xe}^{23+}$ (кинетическая энергия иона 130 МэВ) последовательно дозами $1.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ожидаемых широких линий ЭПР, характерных для (квази)-ферромагнитного упорядочения магнитных моментов радиационных дефектов, не выявлено.

2. Впервые обнаружено флуктуационное изменение величины g -фактора (и ширины линии ЭПР) в имплантированном алмазе от величины СВЧ-мощности в H_{102} -резонаторе. Это может свидетельствовать о формировании спинового стекла в сильнодефектном слое имплантированного ионами ксенона алмаза.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (грант Т09МН-004), а также ГКПНИ "Кристаллические и молекулярные структуры".

Список литературы

1. Реутов В.Ф., Дмитриев С.Н. // Рос. хим. ж.— 2002.— Т. 46, № 2.— С. 74—80.
2. Герасименко Н.Н. // Рос. хим. ж.— 2002.— Т. 46, № 5.— С. 30—41.
3. Tkachev V.D., Zaitsev A.M., Tkachev V.V. // Phys. Stat. Sol. (b).— 1985.— V. 129, № 1.— P. 129—133.
4. Хохлов А.Ф. и др. // ФТП.— 1995.— Т. 29, № 12.— С. 2113—2121.
5. Поклонская О.Н., Лапчук Н.М. // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 7-й Международ. конф., Минск, 26-28 сент. 2007 г. / редкол. В.М. Анищик (отв. ред.) [и др.].— Минск: Изд. центр БГУ, 2007.— С. 216—218.
6. Ивановский А.П. // УФН.— 2007.— Т. 177, № 10.— С. 1083—1105.
7. Ziegler J.F. SRIM-2003 // Nucl. Instr. and Meth. Phys. B.— 2004.— V. 219-220.— P. 1027—1036.
8. Jonas M. // Radiation Measurements.— 1997.— V. 27, № 5/6.— P. 943—973.
9. Боровик Е.С., Еременко В.В., Мильнер А.С. Лекции по магнетизму.— М.: Физматлит, 2005.— 512 с.
10. Шабалин С.А. Прикладная метрология в вопросах и ответах.— М.: Изд-во стандартов, 1990.— 192 с.
11. Тутубалин В.Н. // УФН.— 1993.— Т. 163, № 7.— С. 93—109.
12. Кембровский Г.С. Приближенные вычисления, методы обработки результатов измерений и оценки погрешностей в физике.— Мн.: Оракул, 1997.— 207 с.
13. Фундаментальные физические постоянные (1998) // УФН.— 2003.— Т. 173, № 3.— С. 339—344.
14. CODATA, The Committee on Data for Science and Technology [Electronic resource].— Mode of access: <http://www.codata.org>.— Date of access: 01.06.2009.
15. Fundamental physical constants from NIST [Electronic resource].— Mode of access: <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>.— Date of access: 01.06.2009.
16. Бучаченко А.П. // ЖЭТФ.— 2007.— Т. 132, № 3(9).— С. 673—679.
17. Поклонский Н.А., Потоцкий И.В., Горбачук Н.И. // Аморфные и микрокристаллические полупроводники: Сб. тр. IV Международ. конф., С.-Петербург, 5-7 июля 2004 г. / ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН.— СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2004.— С. 151—152.
18. Коренблит И.Я., Шендер Е.Ф. // УФН.— 1989.— Т. 157, № 2.— С. 267—310.
19. Дорофеев Е.А., Доценко В.С. // Природа.— 1994.— № 12.— С. 12—22.
20. Семенов Д.И., Шутый А.М. // УФН.— 2007.— Т. 177, № 8.— С. 831—857.
21. Gatteschi D. et al. // Solid State Sci.— 2008.— V. 10, № 12.— P. 1701—1709.

NATURAL DIAMOND IMPLANTED WITH XENON IONS: SPIN GLASS STATE

O.N. Poklonskaya, N.M. Lapchuk, N.A. Poklonski, S.A. Vyrok
 Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Republic of Belarus
 Phone: 209-51-10. E-mail: poklonski@bsu.by

The natural diamond crystal implanted with xenon ions of energy 130 MeV and total fluence $6.5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ has been studied by electron spin resonance method.

ЭЛЕКТРОННЫЙ СПИНОВЫЙ РЕЗОНАНС И КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЙЯНИЕ СВЕТА В ПРИРОДНОМ КРИСТАЛЛЕ АЛМАЗА, ИМПЛАНТИРОВАННОМ ИОНАМИ БОРА С ЭНЕРГИЕЙ 92 МэВ

О.Н. Поклонская, Н.М. Лапчук, Н.А. Поклонский, Я.И. Дидковский, М.Р. Последович, А.А. Минько
Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь
тел. 2095110, poklonski@bsu.by

Методами электронного спинового резонанса и комбинационного рассеяния исследовано влияние имплантации ионами бора с энергией 92 МэВ на парамагнетизм и кристаллическую структуру природного алмаза типа Ia.

Введение

В работе [1] при температуре жидкого гелия была обнаружена сверхпроводимость синтетических алмазов, сильно легированных бором. Это стимулировало обширные исследования в этой области (см., например, обзор [2]). Однако в однородно легированных бором (посредством имплантации и последующего термического отжига) кристаллах природного алмаза типа Ia сверхпроводимость не была выявлена [3]. Это обуславливает актуальность исследования свойств имплантированных бором алмазов.

Эксперимент

Пластина алмаза типа Ia (плоскость (100), толщина ~ 765 мкм, площадь $\sim 4 \times 3.5$ мм²) имплантировалась бором (энергия иона 92 МэВ, доза $\sim 3 \cdot 10^{15}$ см⁻²) при температуре ~ 30 °С. Имплантация проводилась в 1994 г. (ОИЯИ, г. Дубна, Россия).

Электронный спиновый резонанс (ЭСР) алмаза регистрировался при комнатной температуре на спектрометре «RadioPAN» SE/X-2543 с резонатором H_{102} для X-диапазона электромагнитного излучения. Частота модуляции внешнего поляризующего электронные спины магнитного поля составляла 100 кГц. Контроль добротности и настройка фазы модуляции магнитного поля осуществлялись с помощью сигнала ЭСР кристалла рубина, размещенного на стенке резонатора. В облученных образцах наблюдались как синфазный сигнал (фаза опорного сигнала и фаза сигнала ЭСР на входе синхронного детектора совпадают), так и квадратурный (фаза опорного сигнала и фаза сигнала ЭСР отличаются на $\pi/2$). Ранее, в работе [4] на этом радиоспектрометре исследовался ЭСР этого же образца алмаза. При комнатной температуре зависимость амплитуды сигнала ЭСР от мощности СВЧ-излучения была немонотонной (до значения мощности примерно 1 мВт амплитуда сигнала резко увеличивалась, а затем плавно уменьшалась, достигала пологого минимума и затем начинала незначительно увеличиваться). Нами установлено, что после 15 лет хранения образца при лабораторных условиях (на воздухе, в темноте) амплитуда сигнала ЭСР уменьшилась примерно в 150 раз. (Как и в [4], интенсивность сигнала алмаза соотносилась с амплитудой сигнала рубина.) Угловые зависимости ширины $\Delta\nu_{pp}$ линии ЭСР и g -фактора стали менее выраженными (см. рис. 1 и 2), чем соответствующие зависимости из [4]. Видно, что при малой мощности СВЧ-излучения (рис. 1а и 2а)

узкая линия ЭСР асимметрична. При большой СВЧ-мощности наблюдается широкая, практически симметричная линия (рис. 1б и 2б). Интенсивности сигналов ЭСР при повороте образца изменяются почти в два раза.

Комбинационное рассеяние света (КРС) алмазом регистрировалось на спектрометре с микроскопом от двух сторон пластины: имплантированной (irr) и неимплантированной (vir). Длина волны возбуждающего алмаз лазера 532 нм. Использование конфокального микроскопа позволило фокусировать лазерный пучок в пятно диаметром около 1 мкм, которое перемещалось от поверхности вглубь образца как со стороны имплантации (интенсивность I_{irr}), так и с тыльной стороны (интенсивность I_{vir}). Анализировалась зависимость интенсивности линии 1332 см⁻¹ в спектре КРС алмаза (см. [5, 6]) от глубины фокусировки лазерного излучения (расстояния между световым пятном и поверхностью имплантированного образца). Разрешающая способность использовавшегося КРС-спектрометра по частоте составляла 0.5 см⁻¹ и примерно 1 мкм — по глубине сканирования. Отметим, что и спектральное положение максимума линии КРС, и ее ширина практически не зависели от глубины фокусировки лазерного пучка в алмазе. Результаты измерений КРС представлены на рис. 3. Видно, что толщина слоя, где значительно нарушена регулярность алмазной матрицы, составляет примерно 50 мкм. Согласно вычислениям с помощью программы TRIM [7], распределение по глубине d имплантированного в алмаз бора имеет средний проективный пробег $R_p \sim 130$ мкм и разброс проективных пробегов $\Delta R_p \sim 1$ мкм. Из данных на рис. 3 следует, что область искажений кристаллической решетки много больше величины ΔR_p .

Обсуждение результатов измерений

Можно принять (см., например, обзоры [8, 9]), что в результате имплантации ионов бора с энергией 92 МэВ в алмазе образуются как треки, так и «плоскость» радиационных дефектов (оборванных C—C-связей, или радикалов).

Согласно работе [10], аморфные углеродные пленки толщиной 0.6 мкм при лабораторных условиях имеют удельную электрическую проводимость на постоянном токе $\sigma_{dc} \sim 3 \cdot 10^{-9}$ Ом⁻¹·см⁻¹. Толщину δ_s скин-слоя для СВЧ-излучения (частота $f = \omega/2\pi = 9.3$ ГГц) в глыбе аморфного углерода (a-C), также обладающей $\sigma_{dc} \sim 3 \cdot 10^{-9}$ Ом⁻¹·см⁻¹, вычисляем по формуле [11]: $\delta_s = (\pi\mu_0 f \sigma_{dc})^{-1/2}$, где

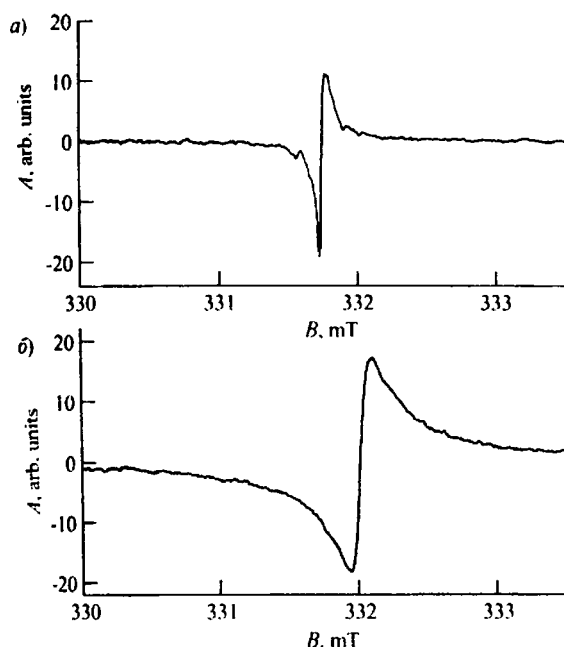


Рис. 1. Синфазные сигналы ЭСР алмаза типа Ia, имплантированного бором (энергия иона 92 МэВ, флюенс $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$). Направление индукции B поляризирующего магнитного поля перпендикулярно плоскости имплантированного слоя; скорость сканирования 1 мТл/мин. Мощность СВЧ-излучения: а) 0.22 мВт ($\Delta B_{pp} = 0.038 \text{ мТл}$, $g = 2.0064$), б) 55 мВт ($\Delta B_{pp} = 0.158 \text{ мТл}$, $g = 2.0048$). μ_0 — магнитная постоянная. Имеем $\delta_s \approx 9.5 \text{ м}$, и эффектом скинирования можно пренебречь.

Исследуемый образец является алмазом типа Ia и содержит 0.2% атомов азота, так что уровень Ферми E_F в исходном (до имплантации) алмазе находился в верхней половине запрещенной энергетической зоны [12–14]. Согласно оценкам [15], в алмазе с большой концентрацией радиационных дефектов уровень E_F находится в нижней половине запрещенной энергетической зоны. Из этого сравнения можно заключить, что за длительное время хранения при лабораторных условиях имплантированного образца (примерно 15 лет) в сильнодефектный слой «натекли» электроны из толщи образца, чтобы выровнять положение уровней Ферми E_F . При этом электропроводность слоя дефектов толщиной 50 мкм может значительно превышать σ_{dc} для а-С.

Полученные экспериментальные данные ставят в основном два вопроса: 1) Обусловлено ли отклонение g -фактора оборванных С–С-связей от $g_0 = 2.0027$ диамагнетизмом электронов, квазилокализованных в имплантированном слое алмаза? 2) Возможно ли магнитное упорядочение оборванных С–С-связей и как это проявляется в величине их g -фактора?

Ниже представлен краткий набросок ответа на эти вопросы.

1) Имплантированный бором алмаз содержит аморфный, частично графитизированный слой, который является проводником электричества. При помещении алмаза с радиационными дефектами такого типа (вида) во внешнее магнитное поле, в слое индуцируется замкнутый поток электронов. (По правилу Ленца индуцированный ток создаёт магнитное поле, направленное противо-

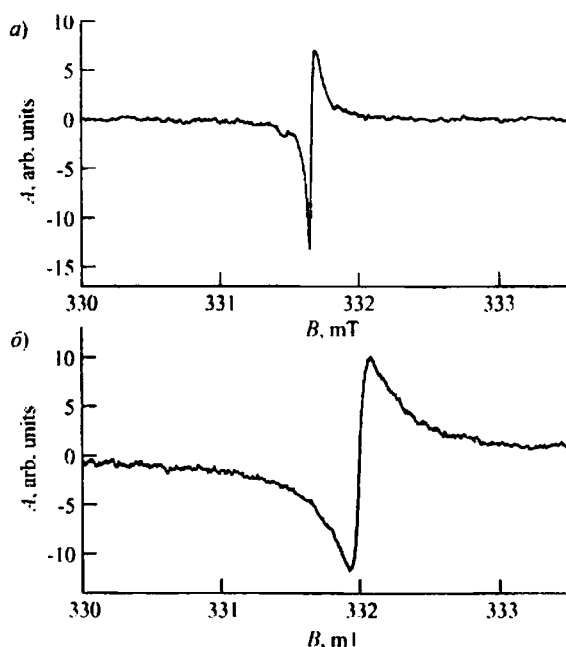


Рис. 2. Синфазные сигналы ЭСР алмаза типа Ia, имплантированного бором (энергия иона 92 МэВ, флюенс $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$). Направление индукции B поляризирующего магнитного поля параллельно плоскости имплантированного слоя; скорость сканирования 1 мТл/мин. Мощность СВЧ-излучения: а) 0.22 мВт ($\Delta B_{pp} = 0.038 \text{ мТл}$, $g = 2.0072$), б) 55 мВт ($\Delta B_{pp} = 0.161 \text{ мТл}$, $g = 2.0052$).

положно полю, приложенному извне [11, 16].) Если диамагнетизм электронов имплантированного слоя определяет относительную магнитную проницаемость μ_r слоя, то $\mu_r < 1$. Тогда g -фактор при ориентации индукции B перпендикулярно (t) и параллельно (l) плоскости имплантации есть: $g_t = g_0/\mu_r$ и $g_l = g_0\mu_r$, где $g_0 = 2.0027$ — фактор спектроскопического расщепления одиночной (уединенной) оборванной С–С-связи в кристаллической матрице. При этом $g_t > g_l$, что однако не находит поддержки в эксперименте (см. рис. 1 и 2).

2.1) Следуя [17, 18] можно показать, что внутри имплантированного слоя с магнитной проницаемостью $\mu_r > 1$ и размагничивающим фактором $0 < N < 1$ величина магнитной индукции

$$B_{in} = \mu_r B / [1 + N(\mu_r - 1)], \quad (1)$$

где B — индукция внешнего магнитного поля.

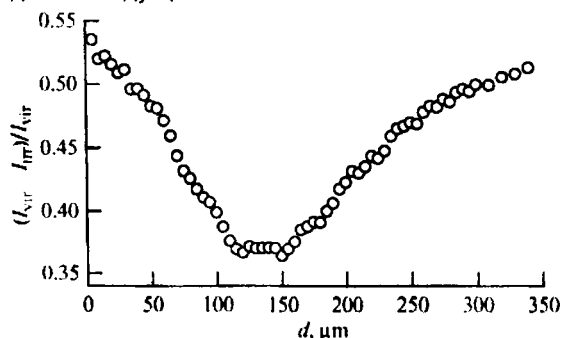


Рис. 3. Изменение разностного сигнала КРС с волновым числом 1332 см^{-1} в зависимости от расстояния d до поверхности имплантированного бором алмаза. I_{tr} — сигнал КРС с тыловой (неимплантированной) стороны. I_{ir} — сигнал с имплантированной стороны. Сигнал усреднен по трем точкам с каждой из плоскостей пластины алмаза толщиной 765 мкм и площадью $\sim 4 \times 3.5 \text{ мм}^2$; возбуждение КРС на длине волны 532 нм.

Условие наблюдения (регистрации) сигнала ЭСР оборванных С–С-связей (радикалов) в имплантированном слое алмаза есть:

$$g_0 \mu_B B_{\text{in}} = g \mu_B B = \hbar \omega, \quad (2)$$

где $g_0 = 2.0023$, μ_B — магнетон Бора, $\hbar = h/2\pi$ — постоянная Планка, $\omega/2\pi$ — частота СВЧ-излучения при резонансном парамагнитном поглощении.

Тогда из (2) с учетом (1) получаем определяемый из экспериментально измеряемых величин магнитной индукции B и частоты $\omega/2\pi$ фактор спектроскопического расщепления

$$g = g_0 \frac{\mu_r}{1 + N(\mu_r - 1)}, \quad (3)$$

где $\mu_r > 1$ формируется всеми нескомпенсированными магнитными моментами электронов в имплантированном слое алмаза.

Из (3) следует, что величина g больше для случая ориентации имплантированного слоя алмаза вдоль внешнего магнитного поля (при этом величина N меньше). Это в целом согласуется с данными эксперимента (ср. рис. 1 и рис. 2).

2.2) В работе [19] изучался ЭСР рубина, размещенного на поверхности немагнитной полупроводниковой подложки. По степени асимметрии линии резонансного поглощения СВЧ-излучения рубином ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$) оценивалась толщина δ_s скин-слоя для подложки. В работе [20] регистрировался сигнал ЭСР от спин-метки, находящейся внутри диэлектрической колбы с водой. Показано, что сигнал от спин-метки приобретает асимметрию из-за сдвига фазы СВЧ-волны в воде. Возможно аналогичный эффект и обуславливает асимметрию узких линий спинового резонанса (рис. 1а и 2а) из-за сдвига фазы СВЧ-волны сильнодефектным слоем толщиной 50 мкм (см. рис. 3).

В свете работ [19, 20] можно предположить, что узкие, быстро насыщающиеся при увеличении СВЧ-мощности линии ЭСР (рис. 1а, 2а) обусловлены парамагнитными центрами, находящимися как до, так и после сильнодефектного слоя. Широкие линии ЭСР (рис. 1б, 2б) обусловлены нескомпенсированными магнитными моментами электронов сильнодефектного слоя алмаза толщиной 50 мкм.

Заключение

1) После имплантации кристаллов природного алмаза типа Ia ионами бора (кинетическая энергия иона 92 МэВ) дозой $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и хранения в течение 15 лет при лабораторных условиях концентрация парамагнитных центров (оборванных С–С-связей) уменьшилась примерно в 150 раз.

2) Методом комбинационного рассеяния света показано, что сильнодефектный слой имеет толщину 50 мкм и его центр расположен на глубине 130 мкм от поверхности алмаза, в которую проводилась имплантация ионов бора.

3) Методом электронного спинового резонанса выявлено магнитное упорядочение оборванных С–С-связей (радикалов) в алмазе.

Работа поддержана грантом БРФФИ (Т09Мн-004) и грантом ГКПНИ «Кристаллические и молекулярные структуры».

Список литературы

1. *Ekimov E.A. et al. // Nature.*— 2004.— V. 428, № 6982.— P. 542—545.
2. *Bustarret E. et al. // Phil. Trans. R. Soc. A.*— 2008.— V. 366, № 1863.— P. 267—279.
3. *Heera V. et al. // Diam. Relat. Mater.*— 2008.— V. 17, № 3.— P. 383—389.
4. *Drozдова E.N., Penina N.M., Varichenko V.S. // Diamond & diamond-like film applications: Proc. of Third International Symposium on Diamond Films, St. Petersburg, Russia, June 16–19, 1996 / Ed. by P.J. Gielisse et al.— Lancaster: Technomic, 1996.— P. 367—372.*
5. *Фальковский Л.А. // УФН.*— 2004.— Т. 174, № 3.— С. 259—283.
6. *Zaitsev A.M. Optical properties of diamond: A data handbook.— Berlin: Springer, 2001.— 502 p.*
7. *Ziegler J.F. SRIM-2003 // Nucl. Instr. and Meth. Phys. B.*— 2004.— V. 219-220.— P. 1027—1036.
8. *Мумерев А.М. // УФН.*— 2002.— Т. 172, № 10.— P. 1131—1164.
9. *Комаров Ф.Ф. // УФН.*— 2003.— Т. 173, № 12.— С. 1287—1318.
10. *Shimakawa K., Miyake K. // Phys. Rev. B.*— 1989.— V. 39, № 11.— P. 7578—7584.
11. *Памятных Е.А., Туров Е.А. Основы электродинамики материальных сред в переменных и неоднородных полях.— М.: Наука. Физматлит, 2000.— 240 с.*
12. *Collins A.T. // J. Phys.: Condens. Matter.*— 2002.— V. 14, № 14.— P. 3743—3750.
13. *Goss J.P. et al. // Diam. Relat. Mater.*— 2004.— V. 13, № 4-8.— P. 684—690.
14. *Dannefaer S. // Phys. Stat. Sol. (c).*— 2007.— V. 4, № 10.— P. 3605—3613.
15. *Брудный В.Н., Колин Н.Г., Смирнов Л.С. // ФТП.*— 2007.— Т. 41, № 9.— С. 1031—1040.
16. *Маклоплан К.А. Магнитный резонанс.— М.: Химия, 1976.— 142 с.*
17. *Преображенский А.А., Бишард Е.Г. Магнитные материалы и элементы.— М.: Высш. шк., 1986.— 352 с.*
18. *Поклонский Н.А., Лапчук Т.М., Горбачук Н.И. // ЖПС.*— 2001.— Т. 68, № 4.— С. 419—422.
19. *Zevin V. et al. // Solid State Commun.*— 1988.— V. 66, № 5.— P. 553—555.
20. *Sueki M. et al. // J. Magn. Reson. A.*— 1996.— V. 118, № 2.— P. 173—188.

ELECTRON SPIN RESONANCE AND RAMAN SCATTERING IN THE NATURAL DIAMOND CRYSTAL IMPLANTED WITH 92 MeV BORON IONS

O.N. Poklonskaya, N.M. Lapchuk, N.A. Poklonski, Ya.I. Didkovskij, M.P. Posledovich, A.A. Min'ko
Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Republic of Belarus
 Phone: 209-51-10. E-mail: poklonski@bsu.by

The influence of implantation with boron ions of energy 92 MeV on the paramagnetic properties and crystal structure of the natural Ia diamond crystal has been studied by electron spin resonance (ESR) and Raman scattering methods.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ПРОТОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ЭПИТАКСИАЛЬНОМ КРЕМНИИ

Ю.М. Покотило¹⁾, А.В. Гиро²⁾

¹⁾Белгосуниверситет, пр. Независимости, 4, 220050 Минск, Беларусь, тел. +375172095534, e-mail: pokotilo@bsu.by ²⁾ e-mail: lexus1986@gmail.com

Методом DLTS исследовалось влияние водорода на отжиг точечных радиационных дефектов, генерируемых γ -облучением в эпитаксиальном кремнии. Для эксперимента использовались диоды Шоттки. Установлено, что внедренный водород не влияет на параметры отжига E-центров, однако существенно понижает температуру отжига дивакансий и приводит к появлению ярко выраженных отрицательных стадий отжига A-центров. Обсуждается механизм этого эффекта.

Введение

Облучение пучками низкоэнергетических протонов является перспективным физико-технологическим методом модифицирования электрофизических параметров кристаллов кремния. Интерес к протонам обусловлен широким контролируемым диапазоном обрабатываемых глубин материала и отсутствием после протонного облучения сложных радиационных комплексов с высокой температурой отжига. Одним из наиболее интересных свойств внедренного водорода является то, что при его взаимодействии с радиационными и собственными дефектами в процессе термообработки формируются мелкие доноры. Целью настоящей работы является исследование механизма взаимодействия водорода с точечными радиационными дефектами, генерированными последующим облучением γ -квантами.

Основная часть

Исследования проводились на промышленных (Mo-Si) диодах Шоттки, где активным базовым слоем являлся эпитаксиальный кремний, легированный фосфором с удельным сопротивлением $\rho=1,05$ и $1,8$ Ом·см и толщиной 5 мкм. Облучение ионами атомарного водорода H^+ с энергией 300 кэВ и γ -квантами ^{60}Co осуществлялось при комнатной температуре с планарной стороны через многослойный (Ag-Ni-Mo) контакт. Параметры радиационных дефектов определялись методом DLTS при отношении времен выборок $t_2/t_1=5$ и частоте 1 МГц. Напряжение смещения переключалось в диапазоне (0-5) В, что соответствовало глубине сканирования базового слоя $X=(0,2-2,1)$ мкм. Термообработка проводилась в кварцевой трубе на воздухе.

На рис. 1 представлены спектры DLTS для образцов, облученных ионами водорода H^+ (1), γ -квантами(2) и образцов, облученных ионами H^+ и γ -квантами(3). Доза облучения H^+ составляла $1 \cdot 10^{15}$ см⁻², а γ -квантами – $3,3 \cdot 10^{17}$ см⁻². Из рисунка видно, что во всех трёх случаях образуются почти одинаковые дефекты, хотя и наблюдается некоторое расхождение в области температур 130–170 К, что может быть связано с влиянием внедренного водорода.

Анализ спектров DLTS при различных окнах регистрации позволил нам из температурного смещения пиков на основании зависимости Аррениуса (рис. 2) определить параметры дефектов.

Для построения кривых Аррениуса использовалась следующая формула:

$$\ln(\tau T^2) = -\ln(\sigma_n b_n) + \Delta E/kT,$$

где $b_n=6,6 \cdot 10^{21}$ см⁻²·с⁻¹·К⁻² – параметр, зависящий от характеристик экспериментальной установки.

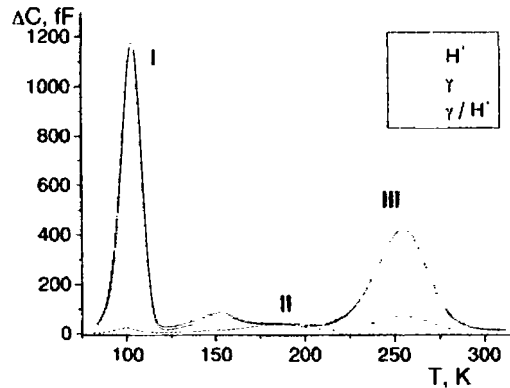


Рис. 1. Спектры DLTS образцов кремния, облученных γ -квантами и ионами водорода.

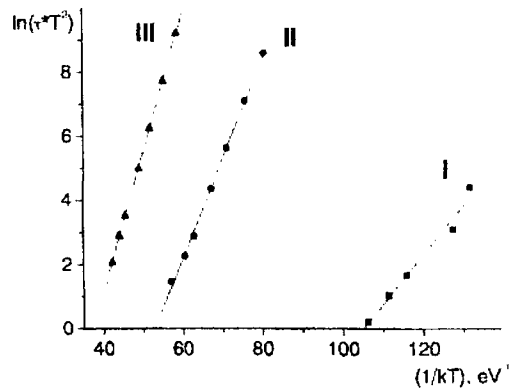


Рис. 2. Зависимости Аррениуса для пиков DLTS, представленных на рис. 1.

Из зависимостей Аррениуса были получены следующие результаты: для самого низкотемпературного пика (I) энергия активации $\Delta E=0,16$ эВ, сечение захвата $\sigma=1,6 \cdot 10^{-15}$ см²; для пика II $\Delta E=0,31$ эВ, $\sigma=1,7 \cdot 10^{-15}$ см²; для пика III – $\Delta E=0,44$ эВ, $\sigma=1,7 \cdot 10^{-15}$ см². Из сравнения с литературными данными [1–3] эти дефекты можно идентифицировать следующим образом. Пик I представляет собой A-центр (комплекс кислород-вакансия),

пик II – V-O-H центр (комплекс вакансии-кислород-водород), III – E-центр (комплекс фосфор-

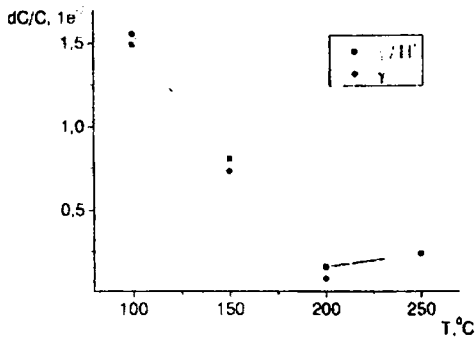


Рис. 3. а) Кривые отжига E-центра.

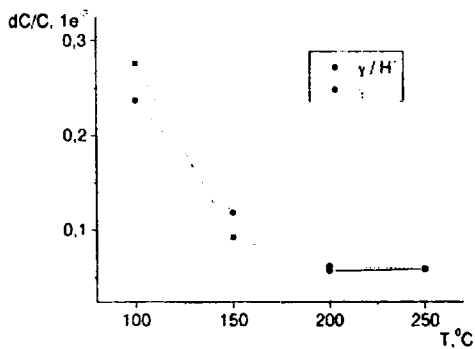


Рис. 3. б) Кривые отжига центра V-O-H.

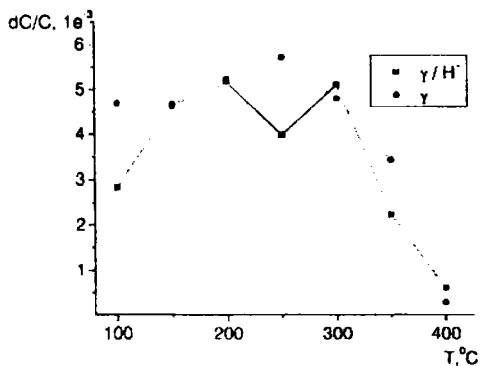


Рис. 3. в) Кривые отжига A-центра.

вакансия). Следует отметить, что концентрация дефектов, образованных у-квантами, значительно (более чем на порядок) превышает таковую для случая облучения протонами. На наш взгляд это связано с пассивацией оборванных связей атомарным водородом.

На рис. 3 представлены кривые изохронного (1 час) отжига наблюдаемых дефектов. Видно, что E-центр (а) отжигается при температуре 200 °C. Это совпадает с литературными данными, что подтверждает наше предположение о природе этого центра [2]. Отжиг V-O-H центра (б) также происходит вблизи 200 °C, что несколько отличается от литературных данных и может быть связано с влиянием внедренного водорода. Ход кривых отжига для этих двух центров совпадает. Отжиг A-центра (в) происходит вблизи 400 °C, что тоже совпадает с литературными данными [4]. Однако характер этих зависимостей различен для γ- и комбинированного облучения. Действительно, для облучения γ+H⁺ наблюдается две ярко выраженные отрицательные стадии отжига (участки 100–200 °C и 250–300 °C). По нашему мнению это может быть связано с процессами формирования и распада комплекса V-O-H, который может образовываться в ходе термообработки путём захвата водорода A-центрами.

Заключение

Таким образом, мы смогли идентифицировать основные радиационные дефекты в Si, возникающие при его облучении у-квантами, протонами и при комбинированном облучении. Также мы пришли к выводу, что присутствие водорода в решётке Si практически не сказывается на поведении E-центра, однако существенно влияет на отжиг V-O-H и A-центра, что может быть связано с процессами формирования и распада комплекса V-O-H.

Список литературы

1. Козлов В.А., Козловский В.В. // ФТП. – 2001. – № 7 – с.769.
2. S. D. Brotherton, P. Bradley // J. Appl. Phys. – 1982 – 53 (8) – p.5720
3. Tokuda Y., Seki T. // Semicond. Sci. and Techn. – 2000 – 15 – p.127.
4. Покотило Ю.М., Петух А.Н. Литвинов В.В. // ПЖТФ. – 2004. – № 22. – С. 70.

STUDY OF PRELIMINARY PROTON IRRADIATION INFLUENCE ON RADIATION DEFECTS FORMATION IN EPITAXIAL SILICON

Yu.M. Pokotilo¹⁾, A.V. Giro²⁾

¹⁾ Belarusian State University, Nezavisimosty av., 4, 220050 Minsk, Belarus, tel.: +375172095534, e-mail: pokotilo@bsu.by ²⁾ e-mail: lexus1986@gmail.com

By means of DLTS we investigated agency of hydrogen on annealing of the dot radiation defects generated by γ-irradiation in epitaxial silicon. It was determined that the introduced hydrogen doesn't influence parameters of annealing of the E-centers; however it essentially modifies parameters of annealing the double vacancies and the A-centers. The origin of this effect is discussed.

ПРОЦЕССЫ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ЛЕГКОПЛАВКИМИ МИКРОДОБАВКАМИ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКЕ ИХ МОЩНЫМИ СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

А.Р. Фадиян, М.П. Патапович, Ж.И. Булойчик, А.П. Зажогин
Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, 220030,
пр-т Независимости 4, тел. 2095556, e-mail: zajogin_an@mail.ru

Экспериментально, методом атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии (лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектрометр LSS-1), исследован процесс формирования эрозивной плазмы при воздействии мощных сдвоенных лазерных импульсов на поверхность алюминиевых сплавов содержащих легкоплавкие микродобавки. Показано, что управлять параметрами плазмохимического процесса и эрозией поверхности сплавов можно изменяя, как плотность падающей энергии лазерного излучения, так и время задержки прихода второго сдвоенного лазерного импульса. Установлено что процессы взаимодействия излучения с поверхностью сплава существенно зависят от метода изменения падающей плотности мощности одиночного импульса. Так при изменении плотности мощности падающего излучения ($\lambda=1064$ нм, длительность одиночного импульса 15 нс) изменением энергии накачки (энергия накачки 10-15 Дж, энергия излучения 10-50 мДж) скорость испарения натрия постепенно возрастает. При использовании режима сдвоенных лазерных импульсов (временной интервал между импульсами от 1 до 10 мкс) натрий испаряется с поверхности практически полностью за несколько импульсов. Обсуждены возможные причины, объясняющие получаемые результаты.

Введение

Практически с самого момента появления мощных импульсных лазеров они оказались в центре внимания исследователей как источник высокоэнергетического излучения, при взаимодействии которого с поверхностью вещества возможно локальное испарение и одновременный анализ состава образовавшихся паров. Лазерное излучение можно эффективно сфокусировать на любой точке поверхности твердого тела, что позволяет получать информацию о пространственном распределении элементов, а также проводить и модификацию поверхности за счет избирательного испарения той или иной компоненты сплава.

Так, например, при формировании интегральных микросхем в приборостроении необходимо создание электроизоляционных слоев на поверхности алюминиевых подложек, что может достигаться при анодировании и микродуговым оксидировании.

Однако существующие технологии анодной, микродуговой и химической обработки поверхности конструкционных материалов используются в основном для обработки технически чистого алюминия. Эти технологии не обеспечивают требуемых функциональных свойств оксидных покрытий на ряде сплавов алюминия (АМц, Д16), содержащих легирующие компоненты и наиболее часто применяемых в современных технологиях [1].

Основная часть

В данной работе изучались процессы модификации поверхности алюминиевых сплавов, содержащих в своем составе легкоплавкие и легкоиспаряемые элементы (Na с концентрацией 2.10⁻⁴ %) под воздействием мощных сдвоенных лазерных импульсов.

Многие вопросы, возникающие при создании оптимальных условий для проведения исследований эрозии и модификации поверхности сплавов

и одновременного экспресс-анализа удаляемых и остающихся элементов с поверхности могут быть эффективно решены при использовании лазерного многоканального атомно-эмиссионного спектрометра LSS-1. Спектрометр включает в себя в качестве источника возбуждения плазмы двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (до 80 мДж), так и временного интервала между сдвоенными импульсами (0-100 мкс) излучения. Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц и максимальной энергией излучения каждого из сдвоенных импульсов до 80 мДж, на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов ~ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 100 мм. Размер пятна фокусировки примерно 50 мкм.

В результате исследований установлено, что процессы взаимодействия излучения с поверхностью сплава существенно зависят от метода изменения падающей плотности мощности одиночного импульса. Так при изменении плотности мощности падающего излучения изменением энергии накачки (энергия накачки 10-15 Дж, энергия излучения 20-80 мДж) скорость испарения натрия и кальция постепенно возрастает, в то время как при изменении пятна фокусировки наблюдается периодичность, зависящая от энергии падающего излучения. При использовании режима сдвоенных лазерных импульсов (временная задержка между импульсами от 0 до 100 мкс) результирующая картина плазмообразования и формирования поверхности еще более усложняется. Так для Ca наблюдается определенная периодичность в выходе, в то время как натрий испаряется с поверхности практически полностью при воздействии первых трех-пяти импульсов. В

качестве примера на рисунке 1 приведены зависимости интенсивности линий натрия и алюминия (как стандарта) от числа импульсов при различной энергии импульсов излучения (42 мДж на рис. 1а и 52 мДж на рис. 1б) при содержании Na 2.10⁴ % в алюминиевом сплаве, а на рис. 2 - для кальция.

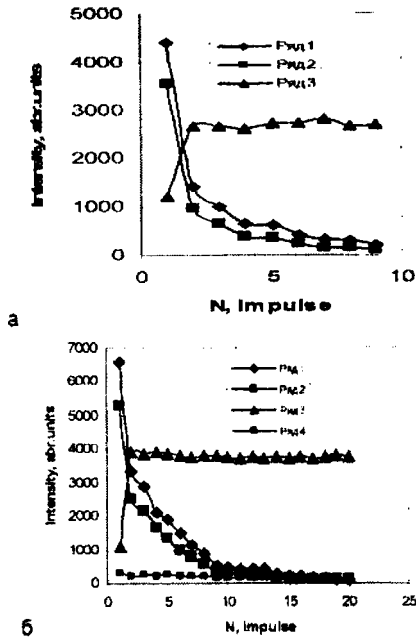


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий натрия Na I ($\lambda=588,95$ – ряд 1), Na I ($\lambda=589,59$ – ряд 2), Al III ($\lambda=569,65$ – ряд 3) от номера импульса для временного интервала между импульсами 130-136 мкс и Na I ($\lambda=588,95$ – ряд 4) интервал 130-130 мкс при энергиях импульсов 42 мДж (а) и 52 мДж (б).

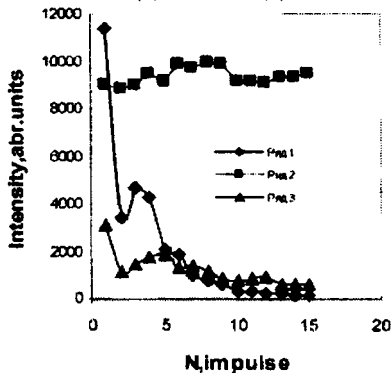


Рис. 2. Зависимость интенсивности линий кальция Ca II ($\lambda=393,3$ – ряд 1), Al I ($\lambda=309,29$ – ряд 2) для временного интервала между импульсами 130-139 мкс и Ca II ($\lambda=393,3$ – ряд 3) интервал 130-130 мкс при энергиях импульсов 42 мДж от номера импульса.

Полученные результаты можно объяснить на качественном уровне следующим образом.

Возможность поглощения лазерного излучения существенно зависит от состояния облучаемой поверхности. Для алюминиевых сплавов, даже при идеально чистой и полированной до зеркальной блеска поверхности, всегда имеются факторы связанные с неоднородностью самого сплава, наличием на ней различных химических соединений, обладающих отличающимися коэффициентами поглощения. Так, к примеру, коэф-

фициент поглощения для Al_2O_3 на порядок больше чем для металла. Типичные размеры островков окислов алюминия на поверхности 1-10 мкм. При наличии различных легирующих элементов в алюминиевых сплавах появляются более крупные частицы второй фазы. Микроструктура образцов алюминиевых сплавов типа Д16, АЛ содержит включения второй фазы состава Al_3Mg_2 , $CuAl_2$, Mg_2Si . Эти частицы, внедренные в матрицу, имеют размеры порядка микрометров или даже нескольких десятков мкм, что в принципе сопоставимо с размером точки фокусировки. Размеры, состав и плотность распределения частиц второй фазы на поверхности определяют оптическое поглощение падающего излучения, которое из-за различия коэффициентов отражения и поглощения становится неоднородным.

Исследования показали, что чем выше плотность распределения по поверхности частиц второй фазы, тем при более низких интенсивностях возникает плазма. Вблизи поверхности сплавов, содержащих в качестве компонентов легкоплавкие металлы, имеющие относительно низкие температуры кипения Na, Li, Zn, пробой эрозийного факела металлических атомарных паров происходит при небольшом превышении интенсивности лазерного излучения значением, необходимым для образования факела. При изменении пятна площади фокусировки количество микродефектов, к которым можно отнести и микрокристаллы зародышей кремния открытые натрием, изменяется. При начальном пятне размером примерно 50 мкм количество таких микродефектов невелико. При увеличении пятна фокусировки в область облучения попадает все увеличивающееся число микродефектов и порог пробоя воздуха у поверхности образца значительно понижается. На реальной поверхности всегда имеется совокупность дефектов, и в связи с чем, при конкретной форме лазерного импульса, имеющего определенную длительность и крутизну переднего фронта, всегда найдется дефект или группа дефектов, обеспечивающие получение затравочных центров кипения и испарения. При использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, нанокластеров, фракталов, образовавшихся при воздействии на поверхность объекта излучения первого импульса, вторым импульсом излучения. Общая черта всех моделей, описывающих пробой в аэродисперсных средах – это нагрев и испарение аэрозольных частиц, ионизация образовавшихся паров. Большинство из них рассматривают аэрозольные частицы как фактор, облегчающий пробой за счет развития электронной лавины в продуктах разрушения частиц.

Дополнительными, а вероятно и одними из основных, механизмами повышения концентрации Na, Li и других легкоплавких компонент сплава в плазме и, соответственно, уменьшением его на поверхности могут быть ударные и тепловые волны, связанные с формированием пробоя в пылевой (металлической) атмосфере, которые будут воздействовать на поверхность образца в месте облучения, приводя к дополнительному

нагреванию его при сжатии. Даже при небольшом увеличении температуры (на 50-100 °С) натрий, литий легко испаряются с поверхности с несколько большей глубины, чем при воздействии только света.

Исследование процессов эрозии и модификации поверхности натрия содержащих алюминиевых сплавов показало, что обеднение поверхности натрием при воздействии сдвоенных лазерных импульсов весьма существенно. Природа подобных процессов связана как с отличием физических свойств элементов, входящих в сложный по микроструктуре и составу образец, так взаимным воздействием сдвоенных лазерных импульсов на поверхность.

Следует отметить, что если воздействие сдвоенных лазерных импульсов позволяет уменьшить поверхностную концентрацию легкоплавких элементов и повысить чистоту поверхностного слоя, то воздействие других мощных пучков в большинстве случаев действует в обратном направлении. Так при модификации поверхностных слоев сплава Д16 сильнооточным релятивистским пучком электронов микросекундной длительности с плотностью мощности 10^9 Вт/см² ус-

тановлено существенное увеличение концентрации легкоплавких элементов (Na, Ca, Li и т.д) в поверхностном слое почти в четыре раза [2].

Заключение

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности твердого тела, содержащего микро количества легкоплавких металлов (примесных или специально введенных), при воздействии на нее двух последовательных мощных лазерных импульсов показали перспективность использования их для модификации поверхности сплавов и чистых металлов с одновременной возможностью определения содержания удаляемых элементов с хорошей чувствительностью.

Список литературы

1. Чуфистов О.Е., Симцов В.В., Якушев Д.А.// Научная сессия МИФИ-2001. Сб. научных трудов. В 14 частях. Ч.9. М.: МИФИ. - 2001 – С. 40.
2. Уваров В.В., Клепиков В.Ф., Литвиенко В.В. и др. // Вопросы атомной науки и техники. - 2003 - №6 - С.120.

SURFACE MODIFICATION PROCESSES OF ALUMINUM ALLOYS WITH READILY FUSIBLE MICROADDITIONS SUBJECTED TO THE TREATMENT BY HIGH-POWER DOUBLE LASER PULSES

A.R. Fadajan, M.P. Patapovich, J.I. Bulovich, A.P. Zajogin
Belarusian State University, 4 Pr. Nezavisimosti, 2220030 Minsk, Belarus,
phone 2095556, e-mail: zajogin_an@mail.ru

The formation of the erosion plasma due to the effect of high-power double laser pulses ($\lambda=1064$ nm) on the surface of aluminum alloys containing readily fusible microadditions is studied experimentally by the atomic-emission multichannel spectrometry method using a LSS-1 laser atomic-emission multichannel spectrometer. It is demonstrated that the plasma chemical formation and erosion of the alloy surface may be controlled by varying both the energy of incident laser radiation and delay time of the second laser pulse. It is found that the processes of interaction between the radiation and alloy surface are considerably dependent on the method of varying the incident single-pulse power density. By way of example, when the incident radiation power density ($\lambda=1064$ nm, single-pulse width 15 ns) is changed due to variations in the pump energy (pump energy 10-15 J, radiation energy 10-50 mJ), evaporation rate of sodium is gradually increased. When using the mode of double laser pulses with the interpulse time interval from 1 to 10 μ s, sodium is practically completely evaporated from the surface by several pulses. The results obtained are thoroughly discussed.

ВЛИЯНИЕ ОСВЕЩЕНИЯ НА АНИЗОТРОПИЮ МИКРОТВЕРДОСТИ НА (100) ПОВЕРХНОСТИ GaAs

Г.Д. Чирадзе

Государственный университет им. Ак. Церетели, кафедра физики,
4600, Кутаиси, Грузия, ул. Царицы Тамар 59,
тел. (+995 331) 43532, факс (+995 331) 43833, e-mail gogichiradze@yahoo.com

В работе исследовано влияние освещения белым светом на анизотропию микротвердости на (100) поверхности монокристалла GaAs. Проведен сравнительный анализ между полученными экспериментальными данными с аналогичными данными, полученными в темноте (в последнем случае наблюдаемые особенности в отношении анизотропии микротвердости связаны с существованием в GaAs полярных межатомных связей и их разным характером деформаций в процессе индентирования по сравнению с моноатомным Si). В результате обнаружено, что падение значений темновых микротвердостей твердых направлений больше, чем мягких направлений. Уменьшается также разница между минимальными значениями (мягкие направления) микротвердостей, существующая в темноте. Все это ведет к сглаживанию кривой, отражающей анизотропию микротвердости и, соответственно, освещенная поверхность характеризуется меньшей анизотропией, чем неосвещенная. Вместе с этим положение максимума темновой микротвердости, в случае освещения еще больше смещается к $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ направлению, и, следовательно, кривая, отражающая анизотропию световой микротвердости, принимает более несимметричную форму.

Полученные результаты объясняются на основе того, что уменьшение микротвердости полупроводников в процессе освещения вызвано переходами электронов из связывающего (валентная зона) в антисвязывающее (зона проводимости) состояние. В результате образуются пары антисвязывающих квазичастиц (электроны в зоне проводимости + дырки в валентной зоне), ослабляющих межатомные связи.

В гетерополярной молекуле GaAs из-за разницы в значениях электроотрицательности атомов Ga и As центр тяжести связывающего электронного облака перемещен в сторону атома As (т.е. межатомные связи полярные). В процессе освещения последние становятся более полярными (из-за увеличения положительного заряда около атома As и электронного облака становятся более перетянутыми к узлам решетки, где находятся атомы As), что отражается на форме зависимости значения микротвердости от местоположения индентора на (100) грани GaAs.

Введение

Исходя из своих уникальных свойств, полупроводниковое соединение GaAs привлекает внимание не только как перспективный материал полупроводниковой электроники, но и как интересный объект в исследовании в сфере физики полупроводников [1]. Важными характеристиками полупроводниковых материалов являются физико-механические свойства [2], некоторые особенности которых в отношении анизотропии микротвердости для GaAs по сравнению Si приведены в работе [3]. Наблюдаемое различие связано с существованием в GaAs полярных межатомных связей и их разным характером деформаций в процессе индентирования. Согласно [4], под влиянием освещения должно измениться не только значения темновых микротвердостей (фотомеханический эффект [5]), но и доля полярности в полярных межатомных связях. Доказательством последнего могут служить экспериментальные данные, отражающие влияние освещения на анизотропию микротвердости в полупроводнике с частичными полярными химическими связями, однако таких данных в литературе не существует.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния освещения на анизотропию микротвердости GaAs и проведение сравнительного анализа между полученными экспериментальными данными с аналогичными данными полученными в темноте.

Методика эксперимента

Исследования проводились на монокристаллических образцах легированного GaAs *n*-типа с концентрацией носителей заряда $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Образцы вырезались по поверхностным плоскостям (100), разориентировка которых не превы-

шала $0,3^\circ$. Определение разориентировки, а также кристаллографических направлений на исследуемых поверхностях проводилось на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. Поверхности исследуемых образцов последовательно шлифовались алмазным микропорошком М-14 и М-7, а затем полировались на алмазной пасте АСМ-1. После этого следовала химическая очистка, а затем травление в смеси $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ в соотношении 3:1:1 при температуре 30°C в течение 60 с, после чего отжигались в вакууме при температуре 500°C в течении 1,5 ч с последующим медленным охлаждением.

Измерение микротвердости проводилось на установке "DURIMET" фирмы "Leitz" по методу вдавливания с помощью стандартной пирамиды Кнупа. Направление $\langle 110 \rangle$ в исследуемой (100) плоскости условно было принято за основу и после каждого 15° -го интервала при нагрузке на индентор 25 г наносились отпечатки.

Освещение исследуемых поверхностей осуществлялось с помощью источников белого света (две лампы накаливания с вольфрамовой нитью типа К21-150 со встроенными отражателями) при этом общая освещенность составляло $3 \cdot 10^5$ люкс. С целью предотвращения термических воздействий лампы и исследуемый кристалл охлаждался потоком воздуха, при этом добавка температуры не превышала 10° , который в темноте не вызывало заметного изменения значения микротвердости.

Результаты и обсуждение

На рис.1 приведены результаты проведенных экспериментов. Как видно освещение приводит к уменьшению темновых значений микротвердостей как твердых, так и мягких направлений. При

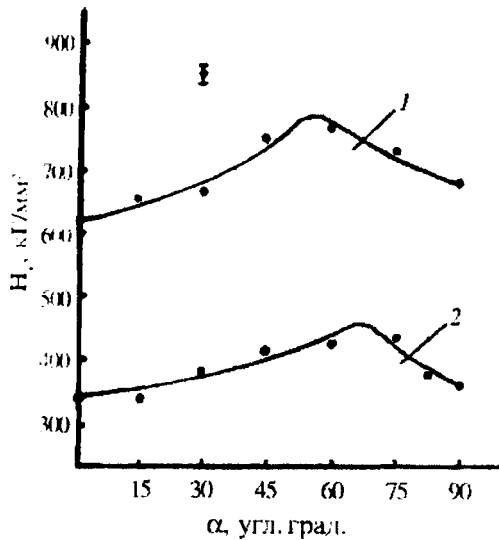


Рис. 1. Зависимость микротвердости на (100) грани кристалла GaAs, от угла измеряемого от направления $\langle 110 \rangle$ в темноте (1) и при освещении (2).

этом величина падения темновых микротвердостей для твердых направлений больше, чем для мягких направлений. Уменьшается также разница между минимальными значениями микротвердостей, существующая в темноте. Все это ведет к сглаживанию кривой, отражающей анизотропию микротвердости и, соответственно, освещенная поверхность характеризуется меньшей анизотропией, чем неосвещенная. Кроме этого, необходимо отметить, что положение максимума темновой микротвердости, который смещен от середины между $\langle 110 \rangle$ и $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ направлениями (рис. 1, кривая 1), в случае освещения еще больше смещается в сторону $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ направления и, следовательно, кривая, отражающая анизотропию световой микротвердости, приобретает сравнительно более несимметричную форму (рис. 2, кривая 2).

Известно, что в процессе образования отпечатков под воздействием индентора в ковалентном кристалле происходят разрыв, сжатие, растяжение и поворот межатомных химических связей [5]. Пространственное рассмотрение направлений SP^3 орбиталей показывает, что в случае максимальных значений микротвердостей их пространственная ориентация относительно механических напряжений создаваемом индентором такова, что сравнительно большая часть химических связей подвергается деформации сжатия, чем в том случае, когда значение микротвердости минимально. В последнем случае механические напряжения, создаваемые индентором, преимущественно вызывают растяжение и поворот химических связей на определенный угол, что и способствует облегчению разрыва химических связей по сравнению с предыдущим случаем. Исходя из этого деформации, которые возникают в межатомных химических связях под давлением индентора в случае полярных межатомных химических связей различны от случая неполярных химических связей. Область, находящаяся ближе

к атому As, является более твердой, чем аналогичная область в случае атома Ga. Следовательно, при обсуждении экспериментальных результатов анизотропии темновой микротвердости на (100) поверхности GaAs в [3] указывалось, что несимметричная форма кривой 1 на рис. 1 вызвана разницей в значениях электроотрицательности атомов Ga и As, в следствие чего центр тяжести связывающего электронного облака перемещен в сторону атома As и, в результате, в этом материале межатомные химические связи полярные.

Исходя из приведенных рассуждений, те изменения, которые наблюдаются при воздействии освещения на анизотропию микротвердости, вызваны соответствующими изменениями состояния этих полярных межатомных химических связей. Природа полярных межатомных химических связей и структура электронных состояний в гетерополярных соединениях типа $A^{III}B^V$ описана в [6].

В процессе освещения при переходе электронов со связывающей зоны в антисвязывающую создается дополнительная над равновесным концентрация фотовозбужденных антисвязывающих квазичастиц - АКЧ (в полупроводниках валентная зона состоит из связывающих орбиталей, а зона проводимости - из антисвязывающих орбиталей). Поэтому свободные электроны и дырки, соответственно, в антисвязывающей и связывающей зонах являются антисвязывающими квазичастицами), которые при подходе к данному атому уменьшают силу связи этого атома с соседними атомами и меняют пространственное распределение электронной плотности тех электронов, которые принимают участие в образовании межатомных связей. Вследствие этого, кривая анизотропии световой микротвердости расположена ниже аналогичной темновой кривой. Из-за того, что анизотропия микротвердости в полупроводниках с ковалентными и преимущественно ковалентными химическими связями в основном определяется анизотропной пространственной ориентацией жестко направленных SP^3 гибридных связей [7], всякое изменение анизотропии микротвердости в таких кристаллах обусловлено изменением пространственной ориентацией SP^3 гибридных орбиталей. Следовательно, сравнительно сглаженная форма кривой анизотропии световой микротвердости по сравнению с темновой кривой вызвана изотропизацией остро направленных межатомных химических связей, поскольку потолку связывающей зоны соответствуют Р состояния электронов, а дну антисвязывающей зоны S состояния. Однако становление более несимметричной кривой анизотропии световой микротвердости по сравнению с темновой вызван особенностями, полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$, в частности, GaAs.

В гетерополярных молекулах кристаллов соединений $A^{III}B^V$ связывающие орбитали энергетически расположены ближе к более электроотрицательному атому B, чем электроположительному атому A, а по отношению к антисвязывающим орбиталей имеет место обратная картина [6]. Переход электрона со связывающей орбитали на антисвязывающую, кроме уменьшения силы химической связи, естественно, приводят к увели-

чению положительного заряда около атома В. Поскольку связывающая орбиталь ближе к атому В, распределение связывающего электронного облака между атомами станет более несимметричным, т.е. электронные облака будут еще более стянуты к узлам решетки, где находятся атомы В. Исходя из этого, межатомные химические связи по сравнению с неосвещенным образцом GaAs, в освещенном GaAs станут более полярными и, следовательно, области в межатомных связях, находящиеся ближе к атому As становятся еще более твердыми, что отражается на форму зависимости значения микротвердости от местоположения индентора на (100) грани GaAs.

Следует отметить, что еще одним доказательством справедливости, проведенных рассуждений с качественной стороны служат экспериментальные результаты полученные в [8] при исследовании анизотропии микротвердости на образцах GaAs в зависимости от температуры.

Полученные в настоящей работе результаты несомненно будут способствовать более глубокому пониманию физических процессов, происходящих при разрушении кристалла под давлением индентора, поскольку хотя этому вопросу посвящено достаточное количество работ и достигнуты значительные успехи, к сожалению, он до сих пор до конца не решен [9].

Заключение

Степень поляризации межатомных химических связей в кристалле GaAs (определяемая из-за разницы в значениях электроотрицательностей атомов Ga и As и, соответственно, степень ионности соединения) можно менять с соответствующим изменением концентрации АКЧ, которое находит свое отражение на анизотропию световой микротвердости на грани (100) исследуемого GaAs.

Список литературы

1. Шур М. Современные приборы на основе арсенида галлия. - М.: Мир, 1991. - 632с.
2. Уиссен У., Френели У., Дункан У. Арсенид галлия в микроэлектронике. - М.: Мир, 1988. - 555с.
3. Чирадзе Г.Д. // Физика и химия обработки материалов. - 2009. - 3. - С. 77.
4. Gerasimov A.B. // Materials Science Forum: Proc. 4th Int. Conf. - N. Y., 1990. - Vol.65-66. - P.47.
5. Гирасимов А.В., Чирадзе Г.Д., Кутивадзе Н.Г. // ФТП. - 2001. - 35. - С.70.
6. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. - М.: Мир, 1983. - Т.1. - 381с.
7. Григорович В.К. // В кн.: Склерометрия. - М.: Наука, 1968. - С.71.
8. Уоррен П.Д., Робертс С.Г., Хирш П.Б. // Изв. АН СССР, сер. Физическая. - 1987. - 51. - С.812.
9. Головин Ю.И., Тюрин А.И. // ФТТ. - 1995. - 37. - С.1562

IMPACT OF ILLUMINATION ON ANISOTROPY OF MICROHARDNESS IN (100) SURFACE OF GaAs

Giorgi Chiradze

Department of Physics, Akaki Tsereteli State University, Tamar Mepe Str. 59, Kutaisi 4600, Georgia; tel.: +995-331-43532,

fax: +995-331-43833, e-mail: gogichiradze@yahoo.com

Anisotropy of microhardness on (100) surface of the semiconductor connection GaAs is characterized of some peculiarities as compared to monoatomic Si, associated with the occurrence of polar interatom chemical bonds in GaAs and of their distinct characters of deformation in the process of indentation. The paper investigates the impact of illumination on anisotropy of microhardness of GaAs, because the change of the share of polarity in polar interatom chemical bonds is achievable by means of the impact of illumination. The comparative analyses of the received experimental data with the similar ones, received in darkness, were also conducted.

The conducted experiments demonstrated that, as a result of illumination, the value of decrease of dark microhardnesses for hard directions is higher than for soft directions. The difference between minimum values (soft directions) of microhardnesses, existing in darkness, goes down, leading to the smoothing of the curve, reflecting anisotropy of microhardness, and, consequently, the illuminated surface is characterized of less anisotropy than the non-illuminated one. Together with this, the position of the maximum of the darkness microhardness shifts towards the direction $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ in the case of illumination, and, consequently, the curve, reflecting anisotropy of the illumination microhardness, becomes relatively more asymmetric in its shape.

The received results have been accounted for on the fact that the decrease of microhardness under illumination is due to transference of electrons from the bonding (valency zone) to the anti-bonding (conductance zone) condition. It results in the emergence of pairs of anti-bonding quasi-particles (electrons in the conductance zone + holes in the valency zone), weakening interatom bonds.

In a hetero-polar molecule of GaAs, bonding orbitals have been located, in terms of power, relatively closer to the more electronically negative atom of As than to the electronically positive atom of Ga, and, with regards to antibonding orbitals, it is vice versa. Beside the decrease of the power of a chemical bond, the transferences of an electrons from the bonding orbitals to the antibonding ones lead to the increase of a positive charge near the As atom. As far as the bonding orbital is closer to the As atom, the value of a dipole moment increases, and the distribution of the bonding electronic cloud between atoms becomes more asymmetric – electronic clouds are closer to the nodes of the grid, where atoms of As are located. As a result, interatom chemical bonds become more polarized in the illuminated GaAs.

PROPERTIES CHANGES OF INORGANIC DIELECTRICS AFTER ION-THERMAL MODIFICATION

A.V. Kabyshev, K.V. Lebed

Tomsk Polytechnic University, Lenin av., 30, Tomsk, 634050, Russia, (3822)564-210

e-mail: kabyshev@hvd.tpu.ru, lkv@sibmail.com

Analysis of experimental output of the various ions exposure to the surface properties of inorganic dielectrics was carried out. It is shown that the ion-thermal modification of all investigated materials leads to the dramatically decrease of their sheet resistance. Properties of the modified layer are defined by the radiation defect formed during the implantation. The significant changes of the electrophysical properties of surface are realized by ion modification with weight elements (Li, C). Increase of ion mass (Al, Fe, Mo, W) make worse efficacy of modification. The resistance of modified layer can be controlled within 10^{-11} - 10^3 ohm by varying of the irradiation and thermal treatment parameters.

Introduction

The ion irradiation of dielectrics significantly influences the surface layer of materials both individually and in combination with the atoms deposition. The bulk properties are retained, which makes the application of this technique much promising for material processing in many science intensive areas of industrial production. For example, inorganic ceramics on the basis of carbides, oxides and nitrides have a unique dielectric property. Primary of these properties are high thermal and mechanical characteristics and high specific resistance weakly varying at the increase of temperature. All these properties make the use of these materials in insulation of the hot areas of high-voltage electrophysical plants much promising [1]. However, for effective working of insulator the conflicting objectives are produced, i.e. the high bulk resistance in combination with low sheet resistance supplying the distribution of electric field intensity along insulation. The latter can be realized by high dose ion implantation of conductivity species [2-4].

The existent processes during modification of materials by ion implantation are complicated and multiform. Ion irradiation of dielectrics and following thermal treatment produce the new nonequilibrium state different in structure and properties from unconfigured state. The changes of surface behavior is determined by formation the new conducting or semiconducting phase in the near-surface layer of dielectrics, making vacancy and more difficult defects, forming of complex on basis of them and with the implanted elements as well, pounding of crystallite size master phase up to fully amorphization of near-surface layer in collision zone. Furthermore, ion irradiation stimulates the preferential scattering of single coating ingredient. This scattering leads to the stoichiometric impurity of the alloyed layer. All these changes influence the optical [5], mechanical [6] and electrophysical properties of material surface.

Purpose of this work is investigation of the changes of electrophysical properties of dielectric after ion-thermal modification; determination of the modification conditions influence of the modified layer properties.

Experimental details

The substrates used in the experiments were oxides and nitrides ceramics. The specific surface conductance of investigated dielectrics were 10^{-14} -

10^{-11} S before ion-thermal treatment. Irradiation was realized by pulse-frequency arc-plasmas particle accelerator [7]. The implanted ions were Fe^+ , Ti^+ , Cu^+ , Mo^+ , W^+ , Li^+ , C^+ and Al^+ . The energies of implanted ions were 80-120 keV. Implanted species and ion beam composition were determined by cathode material. The pulse duration were 250 microseconds, pulse-repetition frequency was 50Hz. The current density was 10^{-3} - 10^{-2} A/cm² in order to exclude of thermo-mechanical, deformation process and illuminated area shielding by plasma. The ion fluence is varied in the range 10^{13} - 10^{18} cm⁻². For greater change of chemical and phase composition of the examples, the ion-thermal modification in ion-beam mixing mode was carried out. The resistance measurement of surface layers was carried out at a constant voltage in the temperature range 300 - 2000 K by diode system [8].

Results and discussion

Investigations of inorganic dielectrics modification showed that their surface conductance dramatically increase after ion irradiation. The following thermal treatment leads to the further increase of conductance and stabilizes properties obtained after irradiation. The properties of some dielectrics after ion-thermal modification are summarized in Table 1.

Table 1. Surface conductance of dielectrics at 300 K after ion-thermal modification

Material	Ion	T _{an} , K	σ _s , S
BN	Li ⁺	300	7,4·10 ⁻¹²
		1100	1,6·10 ⁻⁵
BN	C ⁺	300	3,0·10 ⁻⁷
		1100	2,2·10 ⁻⁵
BN	W ⁺	300	3,7·10 ⁻¹²
		1100	7,3·10 ⁻⁸
Al ₂ O ₃	C ⁺	300	6,8·10 ⁻⁸
		1100	8,0·10 ⁻⁵
AlN	C ⁺	300	8,2·10 ⁻¹³
		1100	1,4·10 ⁻⁵

As Table 1 shows, sort and mass of implanted ions influence the surface conductance value. Our investigations showed that the largest changes of the electrophysical properties of surface are reached by ion modification with weight elements (Li⁺, C⁺) as well as ion-beam mixing. This peculiarity is correlated with making up higher induced defect concentration and chemical activity between impurity atoms and substrate matrix as well.

The sheet resistance magnitude of modified layer (ρ_s), temperature coefficient (TC ρ_s) and heat resistance of modified layer is defined by implanted species, irradiation and thermal treatment conditions. Moreover the materials with dominant covalent bond (ceramics on the basis of nitrides) undergo the larger change of properties after ion-thermal modification than materials with dominant ion bond (ceramics on the basis of oxides) [9].

Figure 1 shows the surface conductance of pyrolytic boron nitride at the 300 K irradiated with carbon ions as a function of the ion fluence. As shown in Fig. 1, the maximum conductivity of modified layer corresponds to the fluence size of order 10^{17} cm⁻², which is related to the high concentration of impurity elements implantation. Influence of ion fluence on the conductivity of modified layer at ion-beam mixing is smaller than at ion implantation which refers to the introduction of the recoil atoms.

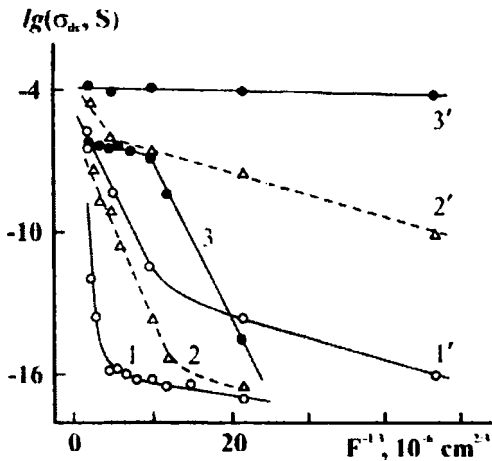


Fig. 1. Surface conductance of pyrolytic boron nitride at the 300 K irradiated with carbon ions as a function of the ion fluence. 1-3 – ion modification; 1'-3' – ion-beam mixing. 1, 1' – without thermal treatment; 2, 2' and 3, 3' – after annealing under 870 and 1270 K respectively.

Research results show that stabilization of the properties attained by irradiation began after annealing either in vacuum or in the nitrogen atmosphere under $T_{an}=950-1200$ K and $T_{an}=1100-1500$ K for the oxide and nitride ceramics respectively. Maximum changes of electrophysical properties of surface are reached by modification with ion fluence $10^{16}-10^{17}$ cm⁻² (bounded above by sputtering process of substrate surface) and by ion-beam mixing that allow overcome the implanted ions concentration restriction and encourage the earlier make of implanted dose. Semiconducting layer framed by ion-thermal modification in this mode has a low temperature coefficient of resistance and thermal stability at heating in the air up to 700 K [10].

Properties of the modified layer depend not only on a sort of alloying ions and annealing temperature but also the substrate temperature during the ion irradiation. Figure 2 shows the temperature dependence of specific sheet resistance of boron nitride irradiated by carbon ions at the different temperature. The samples heating was carried out

before ion irradiation by contact method with the temperature control of surface.

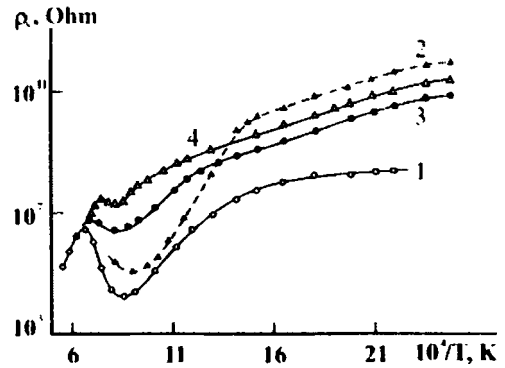


Fig. 2. Temperature dependence of specific sheet resistance of boron nitride irradiated with carbon ions ($F=10^{17}$ cm⁻²) without complementary heating (1) and after heating to 570 (2), 800 (3) и 1170 K (4).

As shown in Fig. 2, the rise in substrate temperature during the ion implantation increases a $\rho_s(T)$ and change the thermal curve trend. This can be explained by the competing process of accumulation, annealing and rearrangement defects which exist at high-temperature modification opposed to the low-temperature modification. As a result of this modification is semiconducting layer creation with conductivity not exceeding 10^{-8} S.

Conclusions

Thus, ion-thermal modification promotes transfer of near-surface layer from nonconducting state to semiconducting state. The resistive properties of modified layer are defined by the irradiation and thermal treatment parameters and can be controlled within $10^{15}-10^3$ ohm. Maximum conductivity increase is reached after modification in ion-beam mixing mode. The semiconducting layer obtained by modification in this mode has a low temperature coefficient of resistance and thermal stability at heating in the air up to 700 K.

References

1. Ushakov V.Ja. Insulation of high-voltage installation. – M.: Energoatomizdat, 1994. – 496 p.
2. Pichugin V.F., Frangulian T.S. // Perspective materials. – 2000. – 6. – P. 26.
3. Kabyshev A.V., Lebed K. V. // 9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows – Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS. – 2008. – P. 356.
4. Bushnev L.C., Kabyshev A.V., Lopatin, Yu. F. // Physics chemistry of material processing. – 1990. – 2. – P. 5.
5. Kabyshev A.V., Konusov F.V. // Perspective materials. – 2002. – 1. – P. 25.
6. Belostotskiy V.I. // Inorganic materials. – 1996. – T. 32. – 8. – P. 1014.
7. Aksenov A.I., Bugaev S.P., Datz A.V. et al. // Instruments and Experimental Techniques. – 1988. – 4. – 133.
8. Butenko V.A., Kabyshev A.V., Kasenov F.K. et al. // Instruments and Experimental Techniques. – 1987 – 3. – P. 216.
9. Kabyshev A.V., Konusov F.V., Kurakov A.G. et al. // Perspective materials. – 2001. – 1. – P. 70.
10. Kabyshev A.V., Konusov F.V. // Technical physics. – 2007. – T.77. – 6. – P. 57.

ВЛИЯНИЕ НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА АЛМАЗОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В СИСТЕМЕ Ni-Mn-C-Al₂O₃

И.И. Азарко¹⁾, И.А. Карпович¹⁾, П.В. Толстых¹⁾, А.Г. Дутов²⁾, В.А. Комар²⁾, М.В. Фронтасьева³⁾

¹⁾ Физический факультет, БГУ, пр. Независимости 4, Минск 220050

²⁾ ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению", ул. П. Бровки, 17, Минск 220072

³⁾ Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Россия

Изучено влияние нейтронного облучения на кристаллы алмаза, синтезированные в системе Mn – Ni – C – Al₂O₃ при T = 1620 К и t = 60 или 180 с. Установлено, что введение оксида алюминия в реакционный расплав эффективно влияет на концентрацию парамагнитных центров P1 и Ni, а также уменьшает число дефектов, ответственных за сигнал с g=2.003, как в процессе роста кристаллов, так и при последующем радиационном воздействии.

Введение

Получение синтетических алмазов с заданными свойствами трудоемкий процесс, поэтому кристаллы содержат различного рода дефекты и включения примесей: внутрикристаллические дефекты [1], включения металла [2], водорода и кислорода [3], а также скопления sp²-гибридизированных атомов углерода. Нами [4] было обнаружено, что воздействие нейтронов на порошки алмазов, синтезированных с использованием Ni-Mn реакционной системы, приводит к уменьшению концентрации парамагнитных дефектов и увеличению прочности кристаллов вследствие взаимодействия собственных точечных дефектов друг с другом и примесями.

Методика эксперимента

Исследовались кристаллы алмазов, синтезированные в системе Mn – Ni – C – Al₂O₃ при давлении 5.5 ГПа и температуре 1620 К в течение 60 и 180 с. Облучение образцов проводилось потоком быстрых нейтронов деления 3.4 · 10¹⁴ н/см² на импульсном реакторе ИБР [5].

Результаты и обсуждение

Для всех исследованных образцов, полученных с введением добавки диоксида алюминия в ростовую среду, качественная картина спектров ЭПР не изменялась и соответствовала системе парамагнитных центров, характерной для порошков синтетического алмаза. Сверхширокие линии ЭПР, сопровождающие механические ферромагнитные включения, не выявлены.

При мощности СВЧ излучения 100 мВт на спектре ЭПР доминирует линия лоренцевой формы с g- фактором, равным 2.003. По поводу природы данного ненасыщающегося сигнала в литературе на сегодняшний день существуют различные модели, связанные как с микродефектами, возникающими из-за искажения структуры кристалла (на поверхностях и границах раздела микрокристаллитов), так и с комплексами обменно-связанных атомов азота (азотсодержащими ассоциатами) [6]. Вышеуказанные центры далее будут обозначаться как ПЦ РР.

Концентрация дефектов РР уменьшается в 3.8 раза с увеличением размера кристаллов от 40 до 160 мкм, полученных в системе Mn – Ni – C без добавки. По мере увеличения содержания Al₂O₃ в шихте, и как видно на вставке рисунка 1 увеличения концентрации примеси алюминия в кристал-

лах, число дефектов РР начинает синфазно уменьшаться до значений намного меньших, чем в кристаллах, выращенных без добавок. Можно предположить, что это является следствием частичной компенсации присутствующим алюминием напряженных состояний, образуемых атомами азота [7]. Так, при введении 5 % диоксида алюминия в шихту, концентрация исходных и созданных вследствие нейтронного облучения микродефектов уменьшается более чем на порядок по сравнению с образцами, полученными при 0.15 % добавке. При синтезе в течение 60 с и низком (0.15 %) легирование шихты относительное число РР дефектов в облученных кристаллах несколько превышает первоначальное их количество. Увеличение добавки Al₂O₃ до 1 % приводит к увеличению относительного содержания Ni в расплаве вследствие формирования соединений MnAl_k [8]. Имеющиеся атомы алюминия в кристаллах не только ограничивают рост РР центров при нейтронном облучении и вызвать уменьшение их числа.

Вместе с тем, увеличение времени синтеза до 180 с не приводит к изменению концентрации центров по сравнению с кристаллами, полученными в течение 60 с, при введении Al₂O₃ в шихту вплоть до 1,0 %. Однако в крупных кристаллах, синтезированных с 5 % добавкой, как показано на рис. 1, в противоположность меньшему времени синтеза число дополнительно формируемых вследствие нейтронного облучения дефектов увеличивается.

Независимо от размера кристаллов, синтезированных в течение 180 с при введении в шихту до 1 % диоксида алюминия, соблюдается равенство отношения концентрации РР центров в образцах, выращенных с добавкой алюминия в шихту (N_{PP}^{Al}), к количеству данных дефектов в кристаллах, полученных без Al₂O₃ (N_{PP}^{Al}), до и

после нейтронного облучения:
$$\frac{N_{PP}^{Al}}{N_{PP}^{0}} = \frac{N_{PP}^{Al}}{N_{PP}^{0}}$$

Для кристаллов не больше 100 мкм, выращенных в шихте с 2.5 % Al₂O₃, вышеуказанное соотношение равняется 1. Данное соотношение не выполняется для крупных (> 120 мкм) кристаллов, выращенных при 5 % добавке диоксида алюминия. При этом следует отметить, что нами наблюдалось падение выхода крупных кристаллов, син-

тезируемых в течение 180 с при легировании 2.5 – 5 % реакционной смеси. По всей вероятности это связано с замедлением скорости роста алмазной фазы, но не настолько резким, как это было в случае 0.15 % добавки, когда скорость роста первичных кристаллов упала в 1.5 – 2.0 раза. Тогда можно полагать, что концентрация структурного алюминия в крупных кристаллах возросла и поэтому N_{PP}^{Al} / N_{PP}^0 , стало меньше 1 (рис. 1). Облучение же способствует замене в окрестностях атома алюминия ионов азота, находящихся в положении замещения, на собственные структурные атомы. В результате данное отношение увеличилось и стало близким к 1.

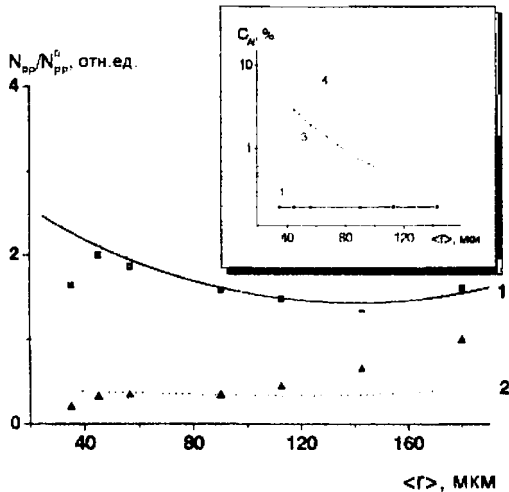


Рис.1. Зависимости отношений концентрации РР-дефектов от среднего размера кристаллов исходных к алмазам, выращенным при введении добавки Al_2O_3 : 1 – 0,15 %; 2 – 5,0 %. Полые и заштрихованные символы соответствуют данным до и после нейтронного воздействия; время синтеза 180 с. На вставке приведены зависимости содержания захваченного алюминия в алмазах от среднего размера кристаллов.

Для совершенных кристаллов, в которых смещенные из узлов атомы азота, вновь занимают узельные положения, не меняя таким образом общего числа дефектов Р1 в кристалле значения

$$\text{соотношения } \frac{N_{P1}^n - N_{P1}^0}{N_{P1}^0} = \frac{\Delta N_{P1}^n}{N_{P1}^0} \quad (\text{обозначения}$$

подобны центру РР) должно стремиться к нулю. Если данное соотношение меньше 0, то атомы азота не занимают узельные позиции и концентрация Р1 центров уменьшается. Было отмечено, что данный процесс усиливается с ростом добавки и особенно для мелких кристаллов (40 мкм), следовательно можно предположить, что «горячие» атомы азота, связываются присутствующим в кристаллах алюминием. Таким образом, синтез в течение 60 с способствует выходу более совершенных по качеству крупных кристаллов, а при малых добавках Al_2O_3 выделяются кристаллы размерностью 55 мкм.

Ранее нами было установлено, что под влиянием нейтронного облучения в микрокристаллах алмаза ход изменения концентрация РР центров

полностью соответствует ходу изменения концентрации азотных центров Р1 [9]. Добавка 1 % диоксида алюминия в шихту заметно улучшает структуру кристаллов, выращиваемых в циклах рост-растворение в течение 60 с. Увеличение добавки до 5 %, наоборот несколько уменьшает эффективность очистки кристаллов в процессе их роста, что следует из соответствующего падения РР_n центров за счет уменьшения напряжений и распада твердого раствора алмаз-алюминий-азот при образовании связей Al-N. При выращивании кристаллов больше 125 мкм в течение 180 с в шихте, легированной Al_2O_3 свыше 1 %, атомы алюминия могут встраиваться в кристаллическую решетку алмаза и при последующем нейтронном воздействии, они конкурируют с дефектами Р1 в захвате атомов отдачи углерода, тем самым замедляя уменьшение их количества, а также РРⁿ центров.

Прочность кристаллов практически всех размеров, выращенных в течение 60 с, максимальна при введении в шихту 0.15 % Al_2O_3 , и в них же наблюдается наибольшая концентрация структурных дефектов. Вероятность встраивания алюминия в кристаллическую решетку увеличивалась по мере роста кристаллов алмаза, этим и можно объяснить факт уменьшения концентрации Р1 центров вследствие воздействия нейтронного облучения. При увеличении степени легирования, вероятность взаимодействия восстановленного алюминия с остатками твердого раствора возрасала, что увеличивало выход алюминия из решетки кристаллов на межкристаллитные границы через стадию легкоплавкой компоненты расплава ($MnAl_3$).

Концентрации парамагнитных центров никеля Ni^{II} в кристаллах изменяются при облучении несколько отличным от азотсодержащих дефектов образом. Снижении концентрации дефектов с ростом размера кристалла может быть обусловлено отсутствием достаточного количества мест в решетке кристалла, способных вместить смещенные атомы никеля и возрастающей (с ростом добавки) вероятностью взаимодействия никеля с примесным алюминием. Однако, в кристаллах, выращенных с введением 0.15 % диоксида алюминия, остается достаточное количество дефектов, что несколько замедляет уменьшение концентрации Ni_n дефектов в результате нейтронного воздействия. Об этом же свидетельствует равенство нулю ΔN_{Ni}^n , для мелких кристаллов, у которых содержание алюминия наивысшее.

На рис. 2 приведены усредненные изменения концентраций дефектов Р1, РР, и Ni^{II} в алмазах, выращенных в течение 180 с при введении диоксида алюминия в шихту. В результате нейтронного облучения изменения значений после колебаний в диапазоне отрицательных величин, т.е. в области поглощения смещенных атомов азота или никеля при малых добавках выходят на насыщение дефектов Р1 и РР, где

$$\frac{\Delta N_{P1}^n}{N_{P1}^0} = \frac{\Delta N_{PP}^n}{N_{PP}^0} = 0, \quad \text{а число никелевых}$$

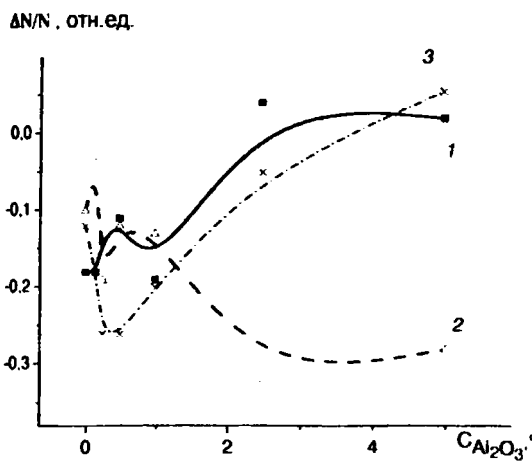


Рис 2. Усредненные зависимости относительной концентрации парамагнитных дефектов в кристаллах всех фракций от содержания в реакционной шихте добавки Al_2O_3 : 1 – N_{P1}^n/N_{P1} , 2 – N_{PP}^n/N_{PP} , 3 – N_{Ni}^n/N_{Ni}

дефектов становится минимальным. Такое поведение может быть объяснено влиянием алюминия на скорость роста и свойства кристаллов: при образовании соединения алюминия с марганцем скорость роста возрастает, а концентрация P1 и PP дефектов уменьшается, концентрация алюминия встраиваемого в решетку так же падает. В то же время абсолютная величина встраиваемого алюминия достаточна для связывания смещенных нейтронами ионов никеля, не смотря на рост концентрации никелевых дефектов в кристаллах при увеличении добавки. В кристаллах, синтезированных за короткий промежуток времени, из-за меньшего содержания легкоплавких компонентов $MnAl_k$ в расплаве, возрастание концентрации никелевых дефектов в образцах незначительно с величиной добавки.

Заключение

Введение диоксида алюминия в шихту создает условия для встраивания алюминия в кристаллическую решетку алмаза, тем самым эффектив-

но уменьшая концентрацию дефектов, ответственных за сигнал с $g = 2.003$, не только в процессе роста, но и при последующем нейтронном воздействии.

Концентрация никелевых дефектов возрастает в кристаллах при добавлении более 2.5 % Al_2O_3 в реакционный состав Ni–Mn–C, так как формирование соединений $MnAl_k$ в расплаве приводит к увеличению относительного содержания Ni.

Добавка диоксида алюминия в шихту в общем случае улучшает структуру кристалла, увеличивая радиационную устойчивость с ростом размера кристаллов по отношению к немагнитным парамагнитным дефектам. Облучение кристаллов алмаза нейтронами приводит к уменьшению в них ионов никеля, находящихся в парамагнитном состоянии, и активирует распад твердого раствора структурных примесей вследствие образования связей N-Al и Ni-Al.

Список литературы

1. Самсоненко Н.Д., Шульга В.Г., Литвин Ю.А. // Синтетические алмазы. 1975. №14. С. 22 – 26.
2. Шипило В.В., Дутов А.Г., Комар В.А. // Сверхтвердые материалы. 2001. №4. С. 15 – 18.
3. Малоголовец В.Г., Вишневецкий А.С., Самойлович М.И. // Докл. АН УССР. Сер. А. 1979. №5. С. 366 – 370.
4. Дутов А.Г., Шипило В.В., Комар В.А., Азарко И.И., Шипило Н.В. // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 4. С. 429.
5. Фронтасьева М.В., Павлов С.С. // Проблемы современной физики. Под. Ред. Сиссакяна А.Н., Трубецкого Д.И., 1999. Т. 360. ОИЯИ, Дубна. С. 7.
6. Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Ключев Ю.А., Налетов А.М., Непша В.И. М. Природные и синтетические алмазы: Наука, 1986. – 213 с.
7. Лебедев В.И. // Вестник ЛГУ, 1967, №6. С. 43-61.
8. Эллиот Р.П. // Структура двойных сплавов. М.: Металлургия, 1970. Т1. С.70.
9. Dutov A.G., Komar V.A., Shipilo V.B., Shipilo N.V., Azarko I.I., Frontasyeva M.V., Pavlov S.S. //Diamond and Related Materials. 2005. №4. 14. P.1678-1682.

INFLUENCE OF A NEUTRON IRRADIATION ON PROPERTIES OF THE DIAMONDS RECEIVED IN SYSTEM Ni-Mn-C- Al_2O_3

I.I. Azarko¹⁾, I.A. Karpovich¹⁾, P.V. Tolstykh¹⁾, A.G. Dutov²⁾, V.A. Komar²⁾, M.V. Frontasyeva³⁾

¹⁾ Belarusian State University, F. Skorina Avenue, 4, 220050 Minsk, Belarus

²⁾ SSPA «Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus», Minsk, Belarus

³⁾ Joint Institute for Nuclear Research, 141980 Dubna, Moscow Region, Russian Federation

The influence of aluminum dioxide and neutron irradiation of crystals on the content of structural defects in synthetic diamond powders obtained in Mn – Ni – C – Al_2O_3 system at $P = 5.5$ GPa, $T = 1620$ K, has been studied. It has been determined that the incorporation of aluminum into the crystalline lattice of a diamond decreases effectively the concentration of defects responsible for the signal with $g = 2.003$ not only in the process of crystal growth but also at the subsequent radiation exposure, thereby improving the structure of synthetic diamonds.

ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЕ АЛМАЗОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК, ФОРМИРУЕМЫХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМ УСКОРЯЮЩИМ НАПРЯЖЕНИЕМ

И.И. Азарко¹⁾, В.К. Гончаров²⁾, И.А. Карпович¹⁾, М.В. Пузырев²⁾, О.Н. Янковский¹⁾

¹⁾ Физический факультет БГУ, пр. Ф. Скорины 4, Минск 220050, Беларусь

²⁾ БГУ НИУ Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Савченко

В работе исследовалось влияние условий синтеза алмазоподобных плёнок на их парамагнитные свойства. Изучена динамика роста углеродных слоев на стеклянной матрице посредством облучения графитовой мишени импульсным лазером в условиях вакуума при подаче дополнительного отрицательного напряжения до 720 В. Для всех образцов регистрировался сигнал со значением g -фактора, равным 2,0020. Дополнительно использованное ускоряющее напряжение оказывает существенное влияние на парамагнитные свойства углеродных пленок, осаждаемых лазерно-плазменным методом

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется синтезу и изучению композиционного материала, представляющего собой низкоразмерные слои с включениями из sp^3 - и sp^2 -гибридизированного углерода, осаждаемые на заданную матрицу. Данным требованиям отвечают и алмазоподобные пленки, имеющие различное соотношение sp^2 и sp^3 углеродных связей. Интерес объясняется также неординарным сочетанием их физико-химических свойств и возможностью изменения их в широких пределах. Уникальность свойств углеродных покрытий делает их весьма привлекательными для практического использования в микроэлектронике, медицине и различных отраслях производства.

Лазерно-плазменное осаждение в ряду способов получения вышеназванных материалов занимает лидирующее положение. Основное преимущество данного метода – возможность контроля дефектно-примесного состава осаждаемого материала и используемой подложки. Целью настоящей работы является изучение влияния условий осаждения и особенно роли кинетической энергии частиц углеродной плазмы на парамагнитные характеристики формируемых пленок.

Порядок проведения эксперимента

Для осаждения АУП применялся YAG:Nd³⁺ лазер LS-2137 фирмы Lotis-TII с частотой следования лазерных импульсов 5 Гц, длиной волны $\lambda = 1064$ нм и длительностью импульса $\tau = 20$ нс. Энергия лазерного импульса регистрировалась с помощью измерителя энергии ИМО-3. Во всех проведенных экспериментах плотность мощности лазерного излучения составляла $1,7 \cdot 10^8$ Вт/см² при длительности осаждения - 4000 лазерных импульсов. Лазерное излучение фокусировалось на графитовую мишень, расположенную в вакуумной камере при давлении около $2,6 \cdot 10^{-3}$ Па. Мишени были изготовлены из графита МГ10С4 и устанавливались под углом 45° к оси лазерного пучка. В качестве подложки использовались пластины кварцевого стекла, размещенные на проводящем каркасе, на который подавалось дополнительное отрицательное напряжение, величина которого варьировалась в диапазоне от 0 до –

720 В. Осаждение пленок проводилось при комнатной температуре.

Дефектный состав полученных пленок изучали посредством электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на спектрометре Varian E 112, работающего в X-диапазоне при комнатной и температуре жидкого азота.

Результаты и обсуждение

Как и в ранее исследованных пленках [1], основные парамагнитные центры связаны прежде всего с дефектами непримесного типа. Они характеризуются наличием одиночных сигналов в спектрах ЭПР, практически не насыщающихся вплоть до мощности СВЧ-излучения, равной 100 мВт. Величина g -фактора пленок, близка к значению g -фактора свободного электрона, что характерно для алмазных материалов.

Нами были рассчитаны значения концентрации ПЦ в пленках с учетом толщины каждого конкретного образца и в предположении, что плотность их одинаковая. На рис. 1 представлены зависимости ширины линии сигнала ЭПР и числа дефектов в исследуемых образцах, полученных при осаждении с использованием ускоряющего напряжения.

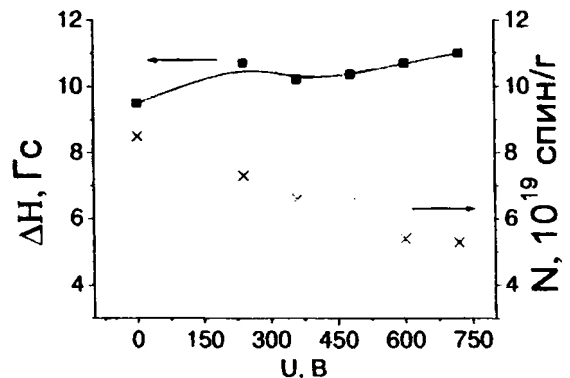


Рис. 1. Значения ширины линии и концентрации ПЦ в пленках, осаждаемых на стеклянной подложки с дополнительным использованием ускоряющего напряжения

Наблюдается незначительное уширение сигнала ЭПР с g -фактором, равным 2,0020 и падение концентрации ПЦ при увеличении приклады-

ваемого напряжения вплоть до 720 В. При этом толщина полученных алмазных пленок также уменьшается от 26 до 17 нм. Ранее [2] нами для образцов, синтезированных при варьировании плотности мощности лазерного излучения была установлена корреляция параметров спектров ЭПР с изменениями микротвердости системы пленка – бронзовая подложка и удельного сопротивления пленок. При увеличении плотности лазерного излучения происходит уширение линии ЭПР, при этом нивелируется влияние структурного совершенства материала мишени на концентрацию парамагнитных центров формируемых пленок. В нашем случае помимо изменения температуры подложки и выбора источника графита, основное внимание было уделено влиянию дополнительного ускоряющего отрицательного потенциала, приложенного к подложке. В отличие от метода комбинационного рассеяния света нами не зафиксировано увеличения числа оборванных связей, сопровождавшегося уменьшением размеров кластеров sp^3 -связанного углерода до единиц нм, как было показано в работе [3]. При значениях ускоряющего напряжения более 480 В происходит разупорядочение структуры осаждаемых покрытий ускоренными углеродными частицами. Этому не противоречит и уменьшение толщины осаждаемых УП при увеличении отрицательного смещения на подложке в диапазоне от -480 до -720 В. Можно предположить, что в результате распыления поверхности покрытий ускоренными углеродными частицами формируется меньшая по толщине пленка. С другой точки зрения, по аналогии с формированием карбонизованной фазы в ионноимплантированных полимерах и других углеродсодержащих материалах, наблюдающиеся ранее оптические эффекты в осаждаемых на подложках пленках могут быть обусловлены накоплением sp^2 -связанного углерода, который кластеризуется в виде конденсированных ароматических циклов [4]. Так как растет вероятность зарождения на подложке структурных объектов не только с различной гибридизацией электронных орбиталей атомов углерода, но и с различной размерностью отдельных массивов. В заключении следует отметить, что отличительные характеристики пленок, полученных из графита, предварительно отожженного в атмосфере аргона, могут быть объяснены уменьшением

структурного совершенства графитовой мишени, внедренными атомами инертного газа, и следовательно для того чтобы выбить атом углерода из материала мишени требуется значительно меньше энергии.

Заключение

Таким образом, в ходе выполнения данной работы было показано, что величина дополнительного ускоряющего отрицательного потенциала, приложенного к подложке, оказывает существенное влияние на парамагнитные свойства УП, осаждаемых лазерно-плазменным методом.

Увеличение ширины линии ЭПР, помимо влияния подложки, могут быть связаны с увеличением степени неоднородности локального окружения парамагнитных центров, находящихся в окружении межслоевых и межзеренных ростовых дефектов, вызванных разупорядочением структуры УП при увеличении энергии осаждаемых частиц. А уменьшение концентрации ПЦ при этом не противоречит увеличению доли sp^3 -связанного углерода в осаждаемых покрытиях при росте ускоряющего напряжения.

Список литературы

1. Азарко И.И., В.К.Гончаров, И.А.Карпович, В.Б.Оджаев, М.В.Пузырев, П.В.Толстых. ЭПР-исследование алмазоподобных углеродных пленок, формируемых при воздействии лазерного излучения на различные графитовые мишени // Взаимод. излучений с тв. телом: Материалы VII междунар. конф., Минск, 26–28 сент. 2007. — Мн.: Изд. центр БГУ, 2007. — С. 242-244.
2. Азарко И.И., В.К.Гончаров, Г.А. Гусаков, Д.Р. Исмаилов, М. В.Пузырев. Влияние структуры графитовой мишени на параметры углеродных пленок, полученных лазерно-плазменным методом //ЖПС – 2008 – Т.75, №4–С539–542.
3. Тюрин А.В., А.А.Золотухин, А.Н.Образцов. Влияние материала подложки на осаждение углеродных пленок из газовой фазы // Письма в ЖТФ, 2006–Т.32, Вып.17 –С.1-6
4. Азарко И.И., Толстых П.В., Толстых В.П., Гончаров В.К., Петров С.А., Пузырев М.В. Оптические свойства наноструктурированных алмазоподобных пленок // Взаимод. излучений с тв. телом: Материалы V междунар. конф., Минск, 6–9 окт. 2003. — Мн.: Технопринт, 2003. — С. 212-213.

EPR INVESTIGATIONS OF DIAMONDLIKE CARBON FILMS, EXPOSED TO PULSE LASER IRRADIATION WITH AN ADDITIONAL ACCELERATING VOLTAGE

I.I. Azarko¹, V.K. Goncharov², I.A. Karpovich¹, M.V. Puzyrev², O.N. Yankovskij¹

¹ Belarusian State University, F. Skorina Avenue, 4, 220050 Minsk, Belarus

² A.N. Sevchenko Scientific-Research Institute of Applied Physics Problems, Kurchatov str. 7, Minsk 220064

In work influence of conditions of synthesis diamondlike carbon films on their paramagnetic properties was investigated. Dynamics(changes) of growth of carbon layers on a glass matrix by means of an irradiation of a graphite target by the pulse laser in conditions of vacuum is investigated at submission of an additional negative voltage up to 720 V. All samples the signal with value g - the factor, equal 2,0020 was registered. In addition used accelerating voltage renders essential influence on paramagnetic properties carbon films, exposed to pulse laser irradiation

ИССЛЕДОВАНИЕ НИТРИДОВ БОРА И ЛИТИЯ, ПОДВЕРГНУТЫХ ВОЗДЕЙСТВИЮ ИМПУЛЬСАМИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

И.И. Азарко¹⁾, О.В. Игнатенко²⁾, Е.И. Козлова¹⁾, М.В. Пузырев³⁾, О.Н. Янковский¹⁾

¹⁾ Белорусский государственный университет

²⁾ ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению", ул.П.Бровки, 17, Минск 220072

³⁾ НИИ ПФП им. А.Н. Севченко БГУ, 220108 Беларусь, г. Минск, ул. Курчатова, 7.
e-mail: puzyrev@bsu.by

Методом электронного парамагнитного резонанса исследована концентрация парамагнитных центров образцов мелкодисперсных кристаллов кубического нитрида бора и порошков нитрида лития после облучения импульсным лазером при нормальных условиях. Рассмотрены модельные представления парамагнитных центров, ответственных за сигнал с $g = 2,0015$, в порошках гексагонального нитрида лития, полученных при изменении давления синтеза. Показано, что независимо от величины давления для всех образцов регистрируется основной сигнал с g -фактором равным 2,0015 и шириной линии до 1 Гс.

Введение

Темпы развития научно-технического прогресса постоянно требуют создания новых перспективных, а также улучшения свойств и характеристик уже имеющихся материалов. К числу таких материалов относится нитрид лития. Данный материал хорошо зарекомендовал себя при использовании в производстве литиевых батарей [1]. Li_3N широко используется при синтезе кубического нитрида бора и нитрида галлия. Дополнительным стимулом для использования его в микроэлектронике является возможность создания «хранилищ» водорода [2].

Метод лазерного отжига позволяет проводить модификацию материалов на наноструктурном уровне, обеспечивая при этом высокую скорость обработки, чистоту, хорошую воспроизводимость и как следствие, возможность введения в уже действующие технологические процессы, поэтому целью данной работы стало исследование воздействия импульсного лазера на порошки Li_3N и cBN .

Методика

В настоящей работе была продолжена серия экспериментов с образцами кристаллов кубического нитрида бора различных размеров, полученных при использовании в качестве растворителя нитрида лития. Образцы последнего также были исследованы в зависимости от давления синтеза и длительности лазерного воздействия. В качестве основного вещества использовался гексагональный нитрид бора.

Для облучения образцов был применен импульсный неодимовый лазер, с длиной волны электромагнитного излучения 1064 нм и длительностью импульса по полувысоте 30 нс. Порошки Li_3N помещали в запаянные стеклянные пробирки и подвергались лазерному воздействию в камере при атмосферном давлении и комнатной температуре. При этом плотность мощности лазерного излучения выдерживалась в пределах 9×10^6 Вт/см², а для микропорошков cBN – 2×10^7 Вт/см². Длительность воздействия лазерных моноимпульсов изменялась от 1 до 5 минут.

Определение концентрации парамагнитных центров проводилось на спектрометре "Varian E112".

Результаты

Размеры элементарной ячейки и значения g -фактора, полученные для образцов нитрида лития представлены на рис. 1.

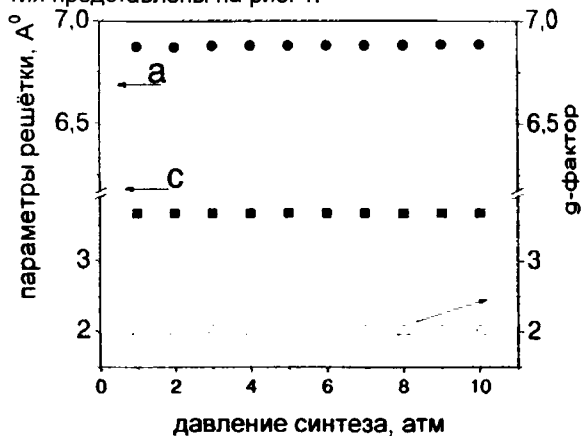


Рис. 1 Численные данные параметров решетки и значений g -фактора сигнала ЭПР образцов нитрида лития, полученных при различном давлении

Были проведены измерения интенсивности и ширины линии сигналов ЭПР, наблюдавшихся в образцах cBN и Li_3N до и после лазерного воздействия.

Для образцов cBN различной зернистости наблюдается рост интенсивности сигнала ЭПР, регистрируемого при комнатной температуре от количества импульсов лазерного облучения. При этом ширина линии не изменяется и, следовательно, наблюдается рост концентрации дефектов. Однако не выявлено существенных изменений до и после лазерного воздействия в параметрах спектров ЭПР cBN , регистрируемых при температуре жидкого азота.

Из экспериментальных данных следует, что облучение с плотностью мощности лазерного излучения 9×10^6 Вт/см² образцов нитрида лития не приводит к изменению параметров спектров ЭПР образцов, характеризующихся повышенной концентрацией ПЦ с g -фактором, равным 2,0015. На рис. 2 представлены зависимости относительной интенсивности данного сигнала для различных образцов в зависимости от концентрации исходных дефектов. Уже при начальном лазер-

ном облучении ($t=1$ мин) наблюдается значительное увеличение интенсивности и ширины линии

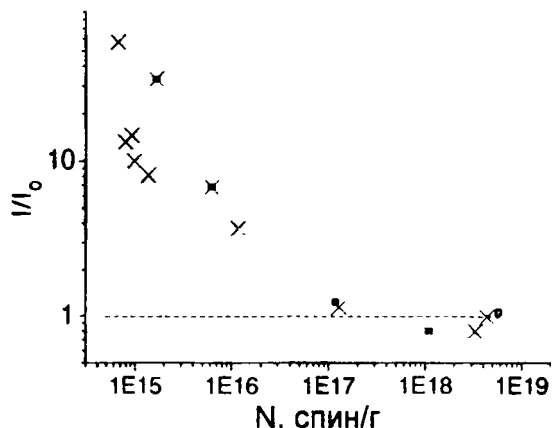


Рис. 2. Зависимость отношения интенсивности сигнала с g -фактором, равным 2,0015 после лазерного воздействия к исходному сигналу в образцах Li_3N с различным содержанием парамагнитных дефектов

сигнала для образцов Li_3N , характеризующихся минимальным содержанием ПЦ с $g=2.0015$. Увеличение времени облучения вплоть до 5 минут не вызывает дальнейшего роста как интенсивности, так и ширины линии сигнала ЭПР.

Заключение

Различное содержание точечных дефектов в кристаллах зависит в первую очередь от условий синтеза. Во время периодов роста и растворения кристаллов в их поверхностных слоях образуются вакансии и собственные междуузельные атомы. Эти дефекты могут замещать и смещать узелные примесные атомы. Аналогичные процессы имеют место и при облучении кристаллов лазерными моноимпульсами, выделяемая при этом мощность в локальном сегменте в ряде случаев эквивалентна тепловой энергии, затраченной при формировании кристаллов.

Увеличение количества дефектов, регистрируемых в сBN при комнатной температуре после облучения может происходить из-за разрушения имеющихся непрочных связей в кристалле. Дефекты, связанные с аморфными включениями бора и регистрируемые при температуре жидкого

азота не претерпевают изменения при данном энергетическом воздействии.

Для кристаллов нитрида бора с повышенным содержанием дефектов азотной природы выявление с ростом температуры измерений одиночного сигнала с $g = 2,0015$, является характерным признаком. Ранее было сделано предположение, что за данный сигнал, отвечают атомы азота, находящиеся в междуузельном положении, и их количество уменьшается в результате нейтронного облучения [3], а при введении в реакционную шихту дополнительного бора свыше 4 масс. % [4] данные дефекты вообще не выявляются в спектрах ЭПР. Введение дополнительного бора или же выбивание их из узлов кристаллической решетки при нейтронном воздействии повышает вероятность аннигиляции азотсодержащих дефектов, ответственных за сигнал с $g = 2,0015$. И наоборот, лазерное воздействие на порошки Li_3N или же увеличение температуры регистрации образцов сBN приводит к переводу азотсодержащих дефектов в парамагнитное состояние.

Список литературы

1. Nakamori Y., G. Kitahara, K. Miwa, S. Towata, S. Orimo Reversible hydrogen-storage functions for mixtures of $\text{Li}_3\text{N Mg}_3\text{N}_2$ // Applied Physics.A. –2005.- V80 –P.1-3.
2. Azarko I, Kozlova E., Odzhaev V., Yankovsky O., Ignatenko O., Shipilo V., Partyka J., Zukowski P. Cubic boron nitride microcrystals irradiated with neutrons of fission spectrum // Y Int. conf. ION 2004, 14-17 June 2004. Kazimierz Dolny, Poland. – 2004 – P.78.
3. Шипило В.Б., Шишонок Е.М., Игнатенко О.В., Азарко И.И. Влияние параметров синтеза и каталитической системы роста кубического нитрида бора на спектры катодолюминесценции и электронного парамагнитного резонанса // Сборник докладов «Актуальные проблемы физики твердого тела» ФТТ-2005, 26-28 октября 2005 г., Минск, Т.2 –С.383-386.
4. Шипило В.Б., Шишонок Е.М., Игнатенко О.В., Азарко И.И. Влияние параметров синтеза и каталитической системы роста кубического нитрида бора на спектры катодолюминесценции и электронного парамагнитного резонанса // Сборник докладов «Актуальные проблемы физики твердого тела» ФТТ-2005, 26-28 октября 2005 г., Минск, Т.2 –С.383-386.

RESEARCH OF CUBIC BORON NITRIDE AND LITHIUM NITRIDE SUBJECTED TO INFLUENCE BY PULSES OF LASER RADIATION

I.I. Azarko¹⁾, O.V. Ignatenko²⁾, E.I. Kozlova¹⁾, M.V. Puzyrev³⁾, O.N. Yankovskij¹⁾

¹⁾ Belarusian State University, F. Skorina Avenue, 4, 220050 Minsk, Belarus

²⁾ SSPA «Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus», Minsk, Belarus

³⁾ A.N. Sevchenko Scientific-Research Institute of Applied Physics Problems, Kurchatov str. 7, 220064Minsk, Belarus

The method of an electron paramagnetic resonance investigates concentration of the paramagnetic centers of samples microcrystals of cubic boron nitride and powders of nitride of lithium after an irradiation by the pulse laser under normal conditions. Modelling representations of the paramagnetic centers responsible for a signal with $g = 2,0015$, in powders of nitride of lithium, received are considered at change of pressure of synthesis. It is shown, that irrespective of size of pressure for all samples the basic signal with the g -factor equal 2,0015 and width of a line up to 1 Oe is registered.

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВА НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В.М. Анищик²⁾, Н.Г. Валько¹⁾, Н.И. Мороз¹⁾, А.С. Воронцов¹⁾, В.В. Война¹⁾

¹⁾ Учреждение образования «Гродненский государственный университет им. Я. Купалы»,
(г. Гродно, ул. Ожешко, 22, 230023, Беларусь, тел.: +375(15)2721508, e-mail: N.Valko@grsu.by)

²⁾ Белорусский государственный университет (г. Минск, пр. Независимости, 4,
220050, Беларусь, тел.: +375(17)2095590, e-mail: Anishchik@bsu.by)

Проведено комплексное исследование кинетики электрокристаллизации никель-кобальтовых покрытий из сульфатного электролита под действием рентгеновского излучения с различной длиной волны ($\lambda=0,194$ нм, $\lambda=0,154$ нм, $\lambda=0,070$ нм). Обнаружено, что действие рентгеновского излучения приводит к увеличению скорости наращивания покрытий и величины выхода сплава по току, что обусловлено формированием комплексных интерметаллических соединений в облучаемых электролитах и увеличением их потока к катодам. При этом, на вышеуказанные процессы существенное влияние оказывает длина волны действующего излучения.

Введение

Сплав никель-кобальт благодаря уникальным магнитным свойствам и высоким износостойкостью, твердостью и коррозионной стойкостью применяется широко во многих отраслях промышленности. Весьма распространенным способом модификации поверхности сплавом Ni-Co является электрохимическое осаждение.

Перспективным методом нанесения металлических пленок, позволяющим в широких пределах воздействовать на структуру получаемых покрытий, является применение ионизирующего излучения в процессе осаждения [1]. Радиационно-химический метод получения металлических покрытий имеет ряд несомненных преимуществ. В первую очередь, под облучением в электролите вследствие радиолитического генерирования радикалов - восстановителей по всему объему электролита равномерно, что позволяет избежать локальных переосаждений, создаваемых при проведении восстановительных реакций [2] и приводит к равномерному образованию зародышей на поверхности подложки. Во-вторых, в силу аномально высокой подвижности радикальные частицы способствуют перемешиванию электролита и увеличению потока диффундирующих ионов осаждаемого металла в прикатодном диффузионном слое. Кроме того, использование данного метода позволяет существенно улучшить качество и физико-механические свойства покрытий. Например, ранее было установлено, что микроструктура поверхности медных покрытий, сформированных под действием рентгеновского излучения, отличается от покрытий, осажженных традиционным способом, мелкозернистостью, что обеспечивает покрытиям более высокие сплошность и микротвердость [3]. В связи с этим интерес представляло изучение влияния рентгеновского излучения различной энергии (длины волны) на кинетику электрокристаллизации сплава никель-кобальт. Основными задачами данной работы являлось исследование влияния рентгеновского излучения различной энергии на скорость наращивания покрытий и на величину выхода сплава по току.

Основная часть

Сплав никель-кобальт осаждался на индифферентных подложках из алюминия в течение 1 ч при плотностях катодного тока в диапазоне $0,5 \div 3$ А/дм². Использовался электролит следующего состава: NiSO₄·7H₂O – 100 г/л, CoSO₄·7H₂O – 100 г/л, NaCl – 15 г/л, H₃BO₃ – 30 г/л. Скорость наращивания покрытий определялась посредством измерения их толщин. Величина выхода по току (ВТ_к) определялась как отношение реального прироста массы к теоретическому, найденному по закону Фарадея. Погрешность измерения не превышала 1 и 5%, соответственно.

Для оценки влияния рентгеновского излучения на кинетические характеристики проводилось сравнение покрытий, получаемых под облучением и без. Источником рентгеновского излучения служила установка УРС-1.0 с анодами: Fe ($\lambda = 0,194$ нм), Cu ($\lambda = 0,154$ нм), Mo ($\lambda = 0,070$ нм). Напряжение на рентгеновской трубке составляло 45 кВ, ток 15 мА.

Как показали исследования, на скорость электроосаждения и ВТ_к сплава Ni-Co существенное влияние оказывает плотность катодного тока. На рис.1 видно, что при плотностях тока в диапазоне $0,5 \div 1$ А/дм² ВТ_к возрастает для всех исследуемых образцов, а при $j = 1$ А/дм² наблюдается максимум ВТ_к, что характеризуют данную плотность тока как наиболее эффективную и экономически выгодную. Дальнейшее увеличение плотности тока может приводить к возрастанию наводороживания, причиной которого служит увеличение парциальной скорости выделения водорода и повышение pH прикатодного слоя. Вследствие этого ВТ_к сплава заметно снижается.

Необходимо отметить, что у никель-кобальтовых покрытий, сформированных в условиях облучения при всех исследуемых плотностях тока ВТ_к выше, чем у контрольных образцов. Видно, что с уменьшением длины волны излучения ВТ_к покрытий увеличивается для всех исследуемых режимов электрокристаллизации. Это связано как с уменьшением количества побочных процессов,

протекающих на катоде, которые зависят от энер-

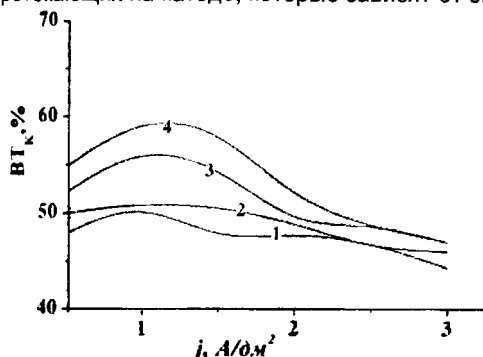


Рис. 1. Характер зависимостей VT_k сплава Ni-Co от плотности тока

1 – контрольные образцы; 2 – образцы, полученные в поле рентгеновского излучения $\lambda=0,194$ нм; 3 – $\lambda=0,154$ нм; 4 – $\lambda=0,070$ нм;

гии облучения, так и с увеличением потока диффундирующего вещества к катоду.

Измерение толщины покрытий сплавом Ni-Co, полученных при различных режимах осаждения в поле рентгеновского излучения, показало, что скорость наращивания сплава под облучением значительно выше скорости наращивания никелевых покрытий [1], что обусловлено возникновением комплексных интерметаллических кластеров, способствующих увеличению вязкости [4]. Это, в свою очередь, должно приводить к усилению диффузионных процессов, ограничивающихся массопереносом, и как следствие увеличению скорости электрокристаллизации под действием рентгеновского излучения из смешанных электролитов.

Из зависимостей, представленных на рис. 2 видно, что при уменьшении энергии рентгеновского излучения толщина покрытий сплавом увеличивается для одинаковых режимов электролиза. Данный факт объясняется не только зависимостью скорости поступления ионов через диффузионный слой к поверхности катода от энергии γ -квантов, но и влиянием рентгеновского излучения на pH электролита. Увеличение pH препятствует образованию в прикатодном слое коагулятов гидроокисных соединений, отсутствие адсорбции которых на поверхности катода снижает количество дефектов упаковки и способствует

формированию сплошных покрытий большей толщины в сравнении с контрольными.

Заключение

Таким образом, применение рентгеновского излучения в процессе электроосаждения сплава Ni-Co из сульфатного электролита дает возможность без ухудшения качества катодного осадка работать при повышенных плотностях тока, что позволяет интенсифицировать процесс формирования сплава, не меняя состав электролита. При этом максимальный эффект ($VT_k=60\%$) наблюдается при плотности катодного тока $j=1$ А/дм² и длине волны, рентгеновского излучения, действующего в процессе электроосаждения, $\lambda=0,070$ нм.

Список литературы

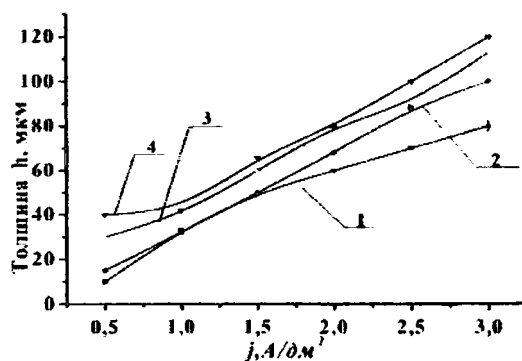


Рис. 2. Зависимость толщины сплава Ni-Co от плотности тока

1 – необлученные; 2 – образцы, полученные в поле рентгеновского излучения $\lambda=0,194$ нм; 3 – $\lambda=0,154$ нм; 4 – $\lambda=0,070$ нм;

1. Анищик В.М., Валько Н.Г., Война В.В. и др. // Материалы, технологии и оборудование в производстве, эксплуатации, ремонте и модернизации машин: Сб. науч. трудов VII Международ. науч.-тех. конф. в 3 т. – Новополоцк: ПГУ, 2009. – Т. I. – С. 81.
2. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкости. – М.: Наука, 1986. – 440 с.
3. Анищик В.М., Валько Н.Г., Война В.В. и др. // Труды Международного совещания «Радиационная физика твердого тела», 7-12 июля 2008, Севастополь. – М., 2008. – С. 333.
4. Ершов Б.Г. // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2001. – Т. XLV. – № 3. – С. 20

THE INFLUENCE OF X-RAYS RADIATION ON THE KINETIC ELECTROCRYSTALLIZATION OF NIKEL AND COBALT ALLOYS

V.M. Anishchik¹⁾, N.G. Vaiko²⁾, N.I. Maroz²⁾, A.S. Voroncov²⁾, V.V. Voina²⁾

²⁾ Belarusian State University (Minsk, pr. Nezavisimosti, 4, 220030, Belarus, tel.: +375(17)2095590, e-mail: Anishchik@bsu.by)

¹⁾ Grodno State University named after Janka Kupala (Ozheshko Street, Grodno, 230023, Belarus, tel.: +375(15)2721508, e-mail: N.Valko@grsu.by)

In the work research kinetic electrocrystallization of nickel and cobalt coatings of coverings from sulphatic electrolyte under the influence of x-ray radiation. It has been revealed that under the influence of radiation the thickness coatings alloy and the alloy exit on a current increases in comparison with control samples. It is caused by increase in streams diffusion ions of restored metal to cathodes and formation intermediate Co_xNi_{1-x} in irradiated electrolytes. Thus, on the above stated processes essential influence is rendered by length of a wave of operating radiation.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И НАНОТВЕРДОСТЬ ПЛЕНОК ТИТАН-ФУЛЛЕРИТ, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ БОРА

Л.В. Баран

Белорусский государственный университет,
220030, Минск, пр. Независимости, 4, тел. 2095480, e-mail: baran@bsu.by

Изменения структуры, фазового состава и нанотвердости трехслойных пленок титан-фуллерит-титан, имплантированных ионами B^+ ($E = 80$ кэВ, $\Phi = 1 \cdot 10^{16}$ ион/см²), изучались методами атомно-силовой микроскопии, оже-спектроскопии, рентгенофазового анализа и наноиндентирования. Установлено, что в процессе конденсации слоя фуллерита на подстилающий слой титана, а затем слоя титана на слой фуллерита идет интенсивная диффузия титана в слой фуллерита. Имплантация ионами бора пленок титан – фуллерит – титан приводит к перемешиванию слоев титана и фуллерита, увеличению атомной доли кислорода в пленках, образованию новой фазы $Ti_xO_yC_{60}$ и повышению нанотвердости перемешанных слоев.

Введение

Изучение титан-фуллереновых пленок вызывает большой практический интерес с точки зрения образования новых соединений с уникальными свойствами. Высокие характеристики физико-химических свойств карбидов титана позволяют высказать предположение об уникальности свойств соединений титана с фуллеренами.

Одним из методов синтеза новых фаз в тонкопленочных структурах является ионная имплантация. Исследование взаимодействия ускоренных ионов с пленками фуллерита показало, что даже при низкой энергии имплантируемых ионов (< 100 кэВ) при определенных параметрах столкновения с молекулами матрицы происходит разрушение C_{60} и наблюдается высокий коэффициент распыления [1-3].

Представляет научный интерес изучение процессов, происходящих в слоистой металл – фуллеритовой структуре при внедрении заряженных частиц, когда пленка фуллерита защищена металлическим слоем.

Целью настоящей работы является исследование изменений структуры, фазового состава и динамической твердости пленок титан – фуллерит, имплантированных ионами бора.

Методика эксперимента

Титан-фуллеритовые пленки получены методом термического испарения в вакууме на установке ВУП-5М. На окисленную монокристаллическую кремниевую пластину последовательно конденсировались слои металла и фуллеренов. Получены трехслойные пленки Ti ($h = 150$ нм) – C_{60} ($h = 250$ нм) – Ti ($h = 120$ нм). Пленки имплантировались ионами бора с энергией 80 кэВ. Доза имплантации составила $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² при плотности ионного тока $3,5$ мкА/см².

Толщина слоев выбиралась таким образом, чтобы максимум дефектов, создаваемых имплантацией, приходился на границу раздела слоев титана и фуллерита со стороны имплантации, а дальняя граница раздела C_{60} – Ti ионами не достигалась. При такой схеме эксперимента дальняя граница раздела может служить репером для анализа диффузионных процессов, происходящих на ближней границе раздела в результате каскада столкновений, вызванного ускоренными

ионами при внедрении в пленку. На рис. 1 представлены результаты расчета профиля распределения дефектов в имплантированной слоистой структуре с помощью программы TRIM.

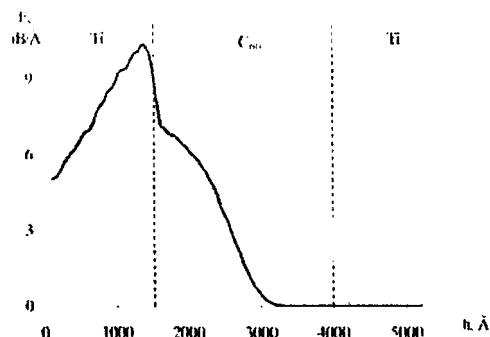


Рис. 1. Профиль распределения выделенной в упругих соударениях энергии ионами бора по глубине в пленках Ti ($h = 150$ нм) – C_{60} ($h = 250$ нм) – Ti ($h = 120$ нм)

Рентгенофазовые исследования выполнялись на дифрактометре ДРОН – 3.0 в медном K_{α} – излучении, структура пленок исследовалась методом атомно-силовой микроскопии. Анализ элементного состава проводился с помощью оже-спектрометра PHI-660, измерения динамической твердости — на ультрамикротвердометре «SHIMADZU DUH-202» с использованием трехгранного индентора Берковича.

Результаты эксперимента

Методом рентгеновской дифракции установлено, что при конденсации на подложке формируется нанокристаллическая структура фуллерита, индицируемая в гексагональной сингонии, и субкристаллическая структура титана α – модификации (рис. 2). На дифрактограмме присутствует также интенсивная линия монооксида титана, наличие которого в образцах может быть обусловлено сорбционными свойствами титана. Пленка титана имеет гранулированную структуру со средним размером гранул 40 нм (рис. 3а), при этом среднеквадратичная шероховатость пленки не превышает 3,5 нм.

Имплантация ионами бора титан – фуллеритовых пленок приводит к существенным структурно-фазовым изменениям. Гранулированная структура пленок сохраняется, однако, размер гранул

увеличивается до 60-80 нм при среднеквадратичной шероховатости 6,0 нм (рис. 3б). Интенсивность рентгеновских рефлексов фуллеритовой фазы на дифрактограмме имплантированного образца увеличивается почти в 10 раз, и появляется ряд новых линий небольшой интенсивности (рис. 2). Резкое увеличение интенсивности рентгеновских рефлексов может свидетельствовать о протекании рекристаллизационных процессов в фуллеритовой фазе, а появление новых дифракционных максимумов — об образовании новой фазы.

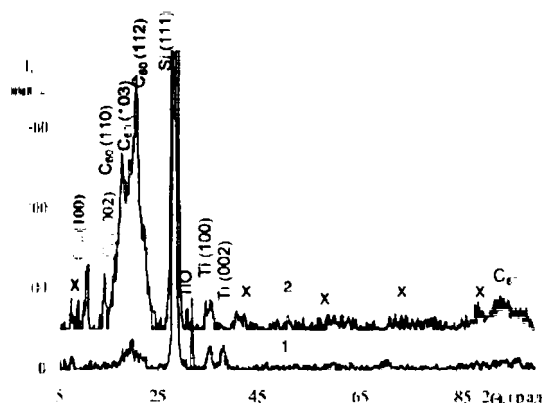


Рис. 2. Дифрактограммы пленок Ti - C₆₀ - Ti: 1 - до имплантации; 2 - после имплантации ионов В⁺ (E = 80 кэВ, Φ = 1·10¹⁶ ион/см²)

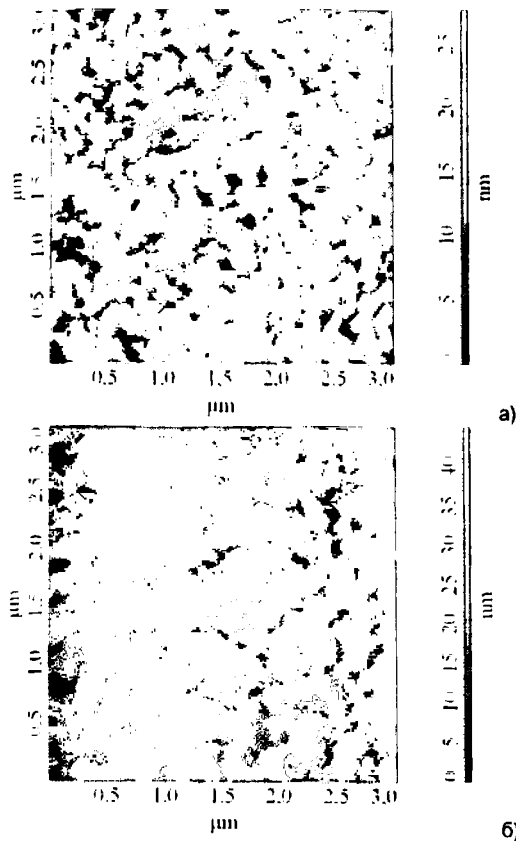


Рис. 3. АСМ-изображения пленок Ti - C₆₀ - Ti: а - до имплантации; б - после имплантации ионов В⁺ (E = 80 кэВ, Φ = 1·10¹⁶ ион/см²)

Интенсивность линии Ti (002) уменьшается, что можно объяснить радиационно-ускоренной диффузией атомов титана в фуллеритовую матрицу. Исчезает и линия фазы TiO (102), которая присутствовала на дифрактограмме неимплантированного образца.

Как показали исследования методом спектроскопии, концентрация кислорода в имплантированных пленках увеличивается по сравнению с неимплантированными (рис. 4).

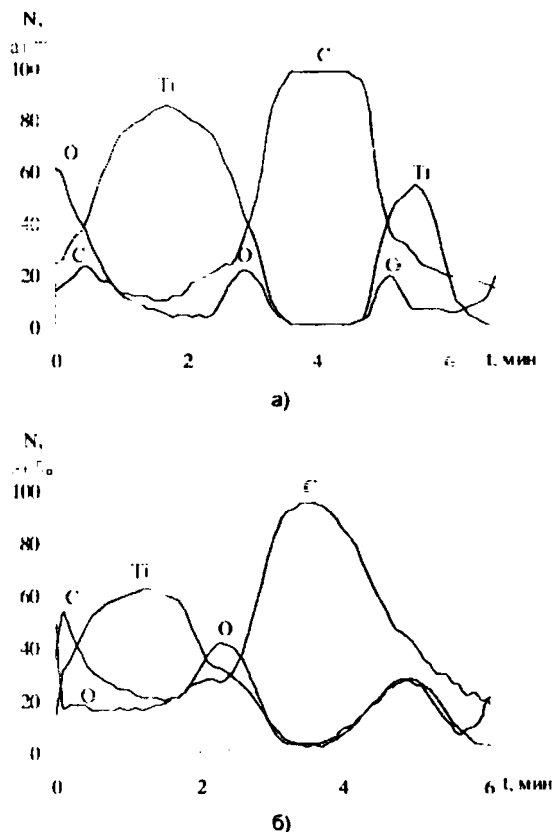


Рис. 4. Профили распределения элементов по толщине пленок Ti - C₆₀ - Ti: а - до имплантации; б - после имплантации ионов бора

В свежеприготовленных пленках на границах раздела слоев титана и фуллерита присутствует кислород с максимальной концентрацией 20 ат.%. В нижней пленке титана концентрация кислорода не превышает 7 ат.%. В верхнем слое Ti содержание кислорода заметно выше, причем имеет место монотонный рост по мере приближения к поверхности: от 6 % в глубине пленки до 60 % на поверхности.

Такой характер распределения может быть обусловлен двумя обстоятельствами: пониженной плотностью слоя титана по сравнению с массивным материалом и хранением образцов на воздухе. Повышенное содержание кислорода на дальней границе раздела C₆₀ - Ti обусловлено сорбцией кислорода микропорами при контакте с атмосферой перед нанесением второго слоя. Атомная доля кислорода в фуллеритовой пленке составляет 1 %, причем такое же количество обнаружено и титана. Этот факт позволяет утвер-

ждать, что в фуллеритовой матрице растворен монооксид титана.

Распределение углерода в свежеприготовленных пленках имеет трапециевидную форму с максимальной концентрацией на уровне 98 %. Небольшая часть углерода залегает на границе раздела между пленками, создавая переходный слой, что свидетельствует о перемешивании атомов титана и молекул фуллерена уже на стадии получения образцов.

Методом оже-спектроскопии установлено, что после ионной имплантации происходит увеличение атомной доли углерода в верхней пленке титана (рис. 4б), что можно объяснить радиационно-ускоренной диффузией и перемешиванием слоев в процессе имплантации.

После имплантации толщина переходного слоя на ближней границе раздела $Ti - C_{60}$ увеличивается в два раза, причем на кривых распределения атомной концентрации обнаруживаются полочки на уровне 30 и 35 % для C и Ti соответственно, что свидетельствует об образовании новой фазы.

Методом оже-спектроскопии бор не обнаружен, поскольку при данной дозе имплантации ($1 \cdot 10^{16}$ ион/см²) его концентрация составляет в среднем 1 ат.%, что для легких элементов сравнимо с погрешностью измерения. Бор может при определенных условиях вступать в химическую реакцию с атомами матрицы, образуя химические соединения в некоторых локальных областях матрицы, малые размеры которых не позволяют обнаружить их с помощью рентгеноструктурных исследований.

После ионной имплантации атомная доля кислорода увеличивается по всей глубине верхней пленки титана в два раза, что обусловлено диффузией кислорода из атмосферы. При этом в зоне границы раздела, где расположен максимум радиационных дефектов, наблюдается восходящая диффузия. Увеличивается атомная доля кислорода и титана в фуллеритовой пленке и составляет 3-4 %. Возможно, исчезновение линий оксида титана на дифрактограмме имплантированной пленки связано с образованием новой фазы $Ti_xO_yC_{60}$.

На рис. 5 представлена зависимость динамической твердости пленок от глубины проникновения индентора. Уменьшение нанотвердости с глубиной в неимплантированных пленках обусловлено низкими характеристиками механических свойств фуллеритового слоя, который нахо-

дится под пленкой титана. Ионная имплантация приводит к упрочнению области, залегающей на глубине 150-200 нм, в результате перемешивания слоев титана и фуллерита и образования новых фаз.

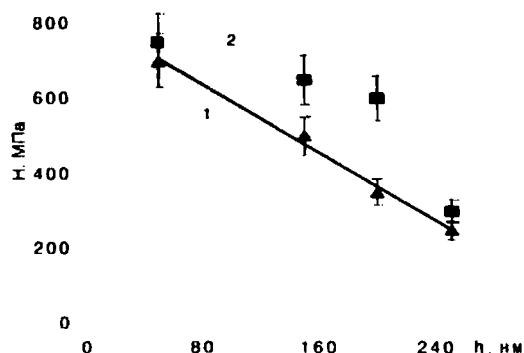


Рис. 5. Зависимость динамической твердости пленок $Ti - C_{60}$ от глубины проникновения индентора: 1 — до имплантации; 2 — после имплантации ионов бора

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что при конденсации слоя фуллерита на подстилающий слой титана, а затем слоя титана на слой фуллерита идет интенсивная диффузия титана в слой фуллерита. Пленка имеет гранулированную структуру со средним размером гранул 40 нм. Имплантация ионами бора ($E = 80$ кэВ, $\Phi = 1 \cdot 10^{16}$ ион/см²) пленок титан-фуллерит-титан приводит к увеличению размера гранул до 60 нм и атомной доли кислорода в пленках в два раза, перемешиванию слоев титана и фуллерита, образованию фазы $Ti_xO_yC_{60}$ и увеличению динамической твердости перемешанных слоев.

Автор выражает благодарность В.Я. Красниченко за проведение ионной имплантации образцов, В.А. Ухову за элементный анализ пленок методом оже-спектроскопии и М.М. Даниленок за измерение динамической твердости пленок.

Список литературы

1. Todorovic-Markovic B. et. al. // Appl. Surface Sci. - 2006. - V. 144. - № 1-4. - P. 75-81.
2. Tripathi A. et. al. // Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B. - 2005. - V. 236. - P. 186-194.
3. Lavrentiev V. et. al. // Chemical Physics Letters. 2006. - V. 423. - P. 366-370.

STRUCTURAL AND PHASE CONDITION AND NANOHARDNESS OF THE TITANIUM-FULLERITE FILMS IMPLANTED BY BORON IONS

Ludmila Baran

Belarusian State University, Nezavisimosti Av. 4, Minsk 220030, Belarus

e-mail: baran@bsu.by

Methods of Electronic force microscopy, X-ray diffraction, Auger spectroscopy and nanoindentation were studied changes of structure, phase condition and nanohardness of titanium - fullerite-titanium films implanted with boron ions of 80 keV energy at this the doze of implantation was $1 \cdot 10^{16}$ ions/sm². It is established that during condensation of a fullerite layer on spreading titanium layer and then a titanium layer of the titan on a fullerite layer there is an intensive diffusion of titanium in a layer of fullerite. Boron ion implantation of three-layered titanium-fullerite-titanium films results in mixing titanium and fullerite layers, increase oxygen atom part in the films and formation of new $Ti_xO_yC_{60}$ phase, increase of nanohardness of the mixing layers as well.

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ АРМИРУЮЩЕЙ СТЕКЛОТКАНИ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ФТОРПЛАСТОВЫХ МАТРИЦ

Г.П. Белов¹⁾, С.Р. Аллаяров¹⁾, Ю.Н. Смирнов¹⁾, Д.П. Кирюхин¹⁾, Д.А. Диксон²⁾

¹⁾Институт проблем химической физики Российской академии наук. 142432, г. Черноголовка, Московская обл., проспект акад. Н.Н. Семенова, 1. E-mail: sadush@icp.ac.ru

²⁾ Алабамский университет, Химический факультет, Таскалууса, Алабама, США, 35487-0336. E-Mail: dadixon@as.ua.edu

Исследована радиационная модификация стеклопластиков (СП) на основе армирующей стеклоткани и фторопластовой (ФП) матрицы. Образцы однослойных микропластиков (МП) на основе стеклоткани с выжженным замазливателем и термopластичной матрицы промышленных ФП различных торговых марок (Ф-40, Ф-2, Ф-3, Ф-4МБ) изготовлялись методом пленочной технологии. Облучение образцов проводили г-лучами ⁶⁰Со установки «Гамма-100» на воздухе и в вакууме. За процессом радиолитического разложения СП и исходных полимерных матриц следили по изменению прочности при растяжении и при изгибе. Установлено, что для использованных ФП матриц не наблюдается заметного роста прочности в зависимости от дозы и условий облучения. Для перфторированных ФП матриц наблюдается существенное разрушение МП уже при дозе облучения в 500 кГр.

Введение

Различные виды химической [1-3] или радиационной обработки [4-6] поверхности стекловолокон (СВ) играют существенную роль при формировании адгезионных и, соответственно, прочностных свойств СП на основе термopластичной матрицы (ТПМ).

Целью настоящей работы явилась попытка установления химической взаимосвязи между поверхностью СВ и полимерными матрицами из ФП различного химического строения с помощью радиационного облучения в комбинации с различными видами химической обработки СВ.

Основная часть

В качестве объекта исследований были выбраны однослойные МП на основе стеклоткани Э-180, с выжженным замазливателем и термopластичной матрицы из промышленных ФП торговых марок: Ф-40, Ф-2, Ф-3 и Ф-4МБ. За процессом модификации СП на основе термopластичных ФП матриц под воздействием радиации следили путем измерения разрывной прочности МП в зависимости от дозы облучения. Облучение образцов в последующем прессованных МП гамма-лучами ⁶⁰Со проводили на установке "Гамма-100" при 23°C на воздухе и в вакууме случае перед облучением образцы МП помещали в стеклянные ампулы, дегазировали на вакуумной установке при комнатной температуре до 0.13 Па и запаивали. Параллельно исследовалось влияние радиации на разрывную прочность образцов исходной ПЭ матрицы, вырубленных также, как и в случае армированного микропластика, в виде лопаточек.

Прочностные свойства модельных композиций, подвергнутых радиации, в основном, могут определяться четырьмя одновременно протекающими процессами:

- деструкцией полимерных цепей матрицы;
- сшивкой полимерных цепей;
- прививки полимерных цепей матрицы к поверхности армирующих волокон;
- радиационным повреждением самих армирующих волокон.

Очевидно, что интенсивность каждого из вышеперечисленных процессов будет зависеть от химической структуры армирующего волокна и полимерной матрицы, от дозы радиации и условий облучения: на воздухе, в вакууме или атмосфере инертного газа. Влияние этих факторов на прочностные характеристики МП было обсуждено в работе [4] на модельных стеклопластиках на основе полиэтиленовой матрицы (ПЭ).

Исследование прочностных характеристик: разрывной прочности (σ_p) и модуля упругости при растяжении (E_p) при облучении МП на основе используемых ФП выявило ряд существенных различий в сравнении с ПЭ матрицей. Как видно из таблицы 1, эти различия состоят в следующем.

Во-первых, для всех вышеуказанных ФП матриц не наблюдается заметного роста прочности в зависимости от дозы облучения, как в случае ПЭ матрицы. Во-вторых, для всех этих матриц не наблюдается различия в поведении образцов, облученных на воздухе и в вакууме. В-третьих, для ряда ФП матриц (Ф-3 и Ф-4МБ) наблюдается существенное разрушение уже при дозе облучения в 500 кГр.

Отметим, что значения прочности для МП на основе ПЭ матрицы при различных дозах облучения на воздухе проходили через максимум при 1000 кГр, возрастая от 60 до 95 МПа, а затем снижались до 70 МПа при 2000 кГр [2]. При облучении в вакууме максимум значений прочности (~120 МПа) достигался уже при дозах, равных 30-60 кГр, после чего значения прочности плавно снижались до 105 МПа при 2000 кГр.

Результаты, полученные для ФП матриц, позволяют предположить, что радикалы, генерируемые радиацией в этом случае, в отличие от ПЭ матрицы, обладают более низкой чувствительностью к кислороду воздуха и, по-видимому, более высокой стабильностью. Кроме того, можно считать, что их взаимодействие с поверхностью СВ незначительно и химические связи между поверхностью СВ и ФП матрицей практически не реализуются. Отметим, что тестирование образцов ФП проводилось в области доз облучения до

500 кГр, т.е. в области, в которой согласно данным работы [2], для образцов, упрочненных МП на основе ПЭ матрицы, наблюдалось интенсивное падение их прочности. Предполагалось, что этот результат обусловлен интенсивной деформацией в первую очередь термически напряженных областей полимерной матрицы, непосредственно прилегающих к поверхности СВ в композите. Важной особенностью использованных марок ФП матриц явилось существенное отличие их температур плавления ($180 \pm 280^\circ\text{C}$) от $T_{\text{пл}}$ ПЭ матрицы (140°C). Это, соответственно, обуславливает более высокие температуры (от 190 до 290°C) совмещения ФП матриц с армирующей стеклотканью методом пленочной технологии [7]. Очевидно, что с ростом температуры переработки ФП должны возрастать величины остаточных термических напряжений, обычно локализуемых вблизи границы раздела полимерная матрица–стекловолокно [8,9], и в результате, расти скорость радиационной деградации стеклокомпозита. В нашем случае этот показатель можно обозначить как соотношение $\Delta\sigma_r/\Delta D$, где $\Delta\sigma_r$ – величина спада разрывной прочности, соответствующей ΔD – приросту дозы радиации. Из табл. 1, видно, что на начальной стадии роста дозы радиации ($\Delta D = 100$ кГр) наибольший спад прочности (14МПа) наблюдается для наиболее прочной (130 МПа) и согласно [4], наиболее напряженной ФП матрицы марки Ф-40, микропластик на основе которой формовался при наиболее высокой температуре 270°C . Для МП на основе ФП марки Ф-2 с исходной прочностью 118 МПа спад прочности составил 7 МПа, а в случае марок Ф-3 и Ф-4МБ, с исходной прочностью 97 и 74 МПа соответственно, спада прочности не наблюдается. Другая ситуация наблюдается при $\Delta D = 500$ кГр. Как видно из табл. 1, в случае МП на основе ФП марки Ф-40 спад прочности существенно меньше, чем в случае $\Delta D = 100$ кГр. Для марки Ф-2 спад отсутствует, а для марок Ф-3 и особенно Ф-4МБ наблюдается существенная деградация прочностных свойств модельных композитов.

Таким образом, полученные результаты могут свидетельствовать о том, что и в случае МП на основе ФП матриц на начальном участке прироста дозы радиации доминирует фактор остаточных напряжений. При более высоких дозах радиации доминирует структурный фактор, обуславливающий количество и активность генерируемых радиацией радикалов для соответствующих ФП матриц, что позволяет выбрать в качестве наиболее эффективной ФП матрицы марку Ф-2.

Отсутствие эффекта радиационного упрочнения МП на основе ФП матрицы, по-видимому, обусловлено преимущественным протеканием реакций передачи цепи и рекомбинации фторхлорсодержащих радикалов в рамках самой матрицы. Для того, чтобы интенсифицировать протекание реакций передачи цепи и обрыва с участием поверхности стекловолокон, мы попытались сконструировать МП с использованием стеклоткани Э-180, аппретированной фторхлорсодержащим олигомером (ФСО), наносимым на СТ из раствора во фреоне и ацетоне, в комбинации с

ПЭ матрицей. Результаты исследований приведены в табл. 2. Из таблицы видно (п. 1+9), что прочностные свойства полиэтиленового микропластика (без и с облучением дозой в 250 кГр) в зависимости от содержания ФСО на армирующей СТ проходят через максимум при 2.5 масс. % аппретированной добавки. Прочность в максимуме составляет 105 МПа, т.е. максимальный прирост значений σ_r , по сравнению с не аппретированною СТ, достигает 70 %. Из таблицы также видно (п.3, 5, 7, 9), что облучение на воздухе образцов МП дозой в 250 кГр во всем интервале содержания ФСО не вызывает заметных изменений разрывной прочности и модуля упругости.

При варьировании дозы облучения в пределах 1000 кГр (п.10+15) для МП с 6,1% наносом ФСО, наблюдается незначительное (до 17%) падение значений σ_r и E_r . Аналогичное 17% снижение прочности в том же интервале доз облучения наблюдается и для МП с 10.2 % наносом ФСО, причем облучение в вакууме не приводит к заметному изменению прочностных показателей по сравнению с облучением на воздухе.

Таким образом, и в случае МП на основе СТ, аппретированной фторхлорсодержащим соединением и ПЭ матрицы, прироста прочностных свойств за счет радиационного облучения не наблюдается. Рост прочности ПЭ МП в случае аппретирования СТ ФСО, по-видимому, обусловлен более эффективной пропиткой и, соответственно, склейкой моноволокон комплексной нити (рост модуля упругости) и более эффективной релаксацией остаточных термических напряжений на границе раздела: поверхность СВ – ПЭ матрица.

Заключение

При облучении однослойных микропластиков на основе стеклоткани Э-180, с выжженным за-масливателем и термопластичной матрицы из промышленных ФП марок: Ф-40, Ф-2, Ф-3 и Ф-4МБ не наблюдается заметного роста прочности в зависимости от дозы облучения, как для случаев ПЭ матрицы. Во-вторых, для всех ФП матриц не наблюдается различия в поведении образцов, облученных на воздухе и в вакууме.

В-третьих, для ряда ФП матриц (Ф-3 и Ф – 4МБ) наблюдается существенная деградация уже при дозе облучения в 500 кГр.

В-четвертых, предварительная пропитка стеклоткани Э-180 фторхлорсодержащим олигомером приводит к упрочнению МП на основе ПЭ матрицы, причем их прочность перестает зависеть от условий облучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОНХМ РАН, программы №№ 2 и 8

Список литературы

1. Смирнов Ю.Н. и др. // Пластмассы. - 2002. - № 10. - С. 22.
2. Смирнов Ю.Н. и др. // Пластмассы. - 2002. - № 12. - С. 28.
3. Смирнов Ю.Н. и др. // Пластмассы. - 2004. - № 8. - С. 3.
4. Ю.Н. Смирнов и др. // Пластмассы. - 2004. - № 9. - С. 8.
5. Аллаяров С.Р. и др. // Химия высоких энергий. - 2005. - 39. - С. 343.
6. Смирнов Ю.Н. и др. // Химия высоких энергий. - 2009. - 43. - С. 000 (в печати).
7. Головкин Г.С. // Пласт.массы. - 1984. - № 12. - С. 23.

8. Виноградов В.М. Пластики конструкционного назначения (реактопласты). -М.: Химия, 1974. - С.46.

9. Коротков В.Н., Чеканов Ю.А., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А.-1994.-36.- С.684.

Таблица 1. Прочностные показатели МП на основе ФП различных марок в зависимости от условий облучения. Для изготовления образцов армирующую стеклоткань марки Э-180 совмещали с ФП в расплаве нагревая до 265°С -275°С под давлением 2 МПа.

№ п.п	Состав однослойного пререга	Доза, кГр	Условия облучения	разрывная прочность (σ_b , МПа)	модуль упругости при растяжении (E_p , МПа)
1	Э-180+Ф-40	0		130±3	1260
2	Э-180+Ф-40	100	возд.	116 ±8	1300
3	Э-180+Ф-40	100	вак	114±7	1340
4	Э-180+Ф-40	500	возд.	104±4	1340
5	Э-180+Ф-40	500	вак.	98±4	1320
11	Э-180+Ф-2	0		118±15	1580
12	Э-180+Ф-2	100	возд.	111±12	1480
13	Э-180+Ф-2	100	вак.	107±12	1450
14	Э-180+Ф-2	500	вак.	117± 8	1490
15	Э-180+Ф-2	500	возд.	114±10	1420
6	Э-180+Ф-3	0		97±9	1120
7	Э-180+Ф-3	100	возд.	93±6	1300
8	Э-180+Ф-3	100	вак.	97±7	1280
9	Э-180+Ф-3	500	возд.	59±6	950
10	Э-180+Ф-3	500	вак	57±7	970
16	Э-180+Ф-4МБ	0		74±3	1060
17	Э-180+Ф-4МБ	100	возд.	76±10	1120
18	Э-180+Ф-4МБ	100	вак.	75±9	1150
19	Э-180+Ф-4МБ	500	возд.	19± 6	110
20	Э-180+Ф-4МБ	500	вак.	25± 6	120

Таблица 2. Зависимость прочностных характеристик МП на основе ПЭ матрицы и стеклоткани Э-180, аппретированной ФСО, от условий облучения. Для изготовления образцов армирующую стеклоткань марки Э-180 совмещали с ПЭ в расплаве нагревая до 235°С под давлением 2,5 МПа

№ п.п	Состав однослойного пререга	Доза, кГр	Условия облучения	разрывная прочность (σ_b , МПа)	модуль упругости при растяжении (E_p , МПа)
1	Э-180 ПЭМ	0		61±5	920
2	Э-180+ФСО (1.5 %) + ПЭМ	0		86±13	1180
3	Э-180 +ФСО (1.5%) + ПЭМ	250	возд.	85±7	1200
4	Э-180+ФСО(2.5 %)+ ПЭМ	0		105±12	1290
5	Э-180+ФСО(2.5 %)+ ПЭМ	250	возд.	101±15	1300
6	Э-180+ФСО(4.7%)+ ПЭМ	0		96±7	1185
7	Э-180+ФСО(4.7%)+ ПЭМ	250	возд.	99±7	1250
8	Э-180+ФСО(6.5%)+ ПЭМ	0		85±7	1160
9	Э-180 +ФСО(6.5%)+ ПЭМ	250	возд.	86±5	1050
10	Э-180 +ФСО (6.1%) + ПЭМ	0		86±3	1180
11	Э-180 +ФСО (6.1%)+ ПЭМ	100	возд.	83±3	1010
12	Э-180 +ФСО (6.1%)+ ПЭМ	240	возд.	85±4	1180
13	Э-180 +ФСО (6.1%)+ ПЭМ	500	возд.	72±11	990
14	Э-180 +ФСО (6.1%)+ ПЭМ	800	возд.	71±6	980
15	Э-180 +ФСО (6.1%)+ ПЭМ	1000	возд.	74±4	1060
16	Э-180 +ФСО(10.2%)+ ПЭМ	0		88±10	1185
17	Э-180+ФСО (10.2%)+ ПЭМ	100	возд.	88±13	1140
18	Э-180+ФСО (10.2%)+ ПЭМ	100	вак.	90±17	1180
19	Э-180+ФСО (10.2%)+ ПЭМ	250	возд.	85±9	1210
20	Э-180+ФСО (10.2%)+ ПЭМ	250	вак.	87±10	1240
21	Э-180+ФСО (10.2%)+ ПЭМ	650	возд.	74±5	1130
22	Э-180+ФСО (10.2%)+ ПЭМ	650	вак.	75±5	1220
23	Э-180+ФСО (10.2%)+ ПЭМ	1000	возд.	73±6	1160
24	Э-180+ФСО (10.2%)+ ПЭМ	1000	вак.	73±15	1195

INFLUENCE OF RADIATION AND CHEMICAL PROCESSING ON THE STRENGTH PROPERTIES OF GLASS FIBER - REINFORCED PLASTICS ON BASIS OF THE PERFLUOROPLASTIC MATRIXES

G.P.Belov¹⁾, S.R. Allayarov¹⁾, Yu.N. Smirnov¹⁾, D.P.Kirukhin¹⁾, D.A. Dixon²⁾.

¹⁾ Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, the Moscow, Russia, 142432; E-Mail: sadush@icp.ac.ru

²⁾ Department of Chemistry, the University of Alabama, Tuscaloosa, Alabama, USA, 35487-0336; E-Mail: dadixon@as.ua.edu

Radiation updating of glass fiber - reinforced plastics (GFRPs) on basis of the fluoroplastic (FP) matrixes has been researched. They were produced by the film - technology method using the fiber glass fabric with burnt lubricant. Various trade marks of Industrial FPs (F-40, F-2, F-3, F-4MB) were used as polymeric matrixes. GFRPs were irradiated with ⁶⁰Co r-rays from a Gammatok-1000 source in air and in vacuum to modificate. The strength properties of GFRPs and initial polymeric matrixes were investigated before and after radiolysis. For used FP matrixes an essential destruction of single-layered microplastics is observed already at a doze of irradiation in 500 кГр.

МОДИФИКАЦИЯ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И ПОЛИИМИДА ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНОВ НИКЕЛЯ

Д.И. Бринкевич¹⁾, С.А. Вабищевич³⁾, В.Ф. Валеев²⁾, В.С. Волобуев¹⁾, Ф.А. Нажим¹⁾,
М.Г. Лукашевич¹⁾, Р.И. Хайбуллин²⁾, В.Б. Оджаяев¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь
e-mail: Lukashevich@bsu.by

²⁾Казанский физико-технический институт, Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия
e-mail: rik@dionis.kfti.knc.ru

³⁾Полоцкий государственный университет, ул. Блохина, 29, 211440 Новополоцк, Беларусь

При имплантации ионов Ni с энергией 40 кэВ в полиимид и полиэтилентерефталат критичной дозой для изменения ряда физико-механических свойств приповерхностного слоя является $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. При указанной дозе имплантации имело место кардинальное изменение морфологии поверхности полимеров, резкое увеличение шероховатости поверхности, наблюдался переход от пластичного к хрупкому поведению материала, формировался приповерхностный слой с повышенной микротвердостью. В модифицированном имплантацией приповерхностном слое наблюдается уменьшение концентрации кислорода и увеличение содержания C и Ni вследствие карбонизации и формирования наночастиц внедряемого металла в матрице полимера.

Введение

В последнее время большой интерес проявляется к новому типу материалов - полимерным нанокомпозитам. В таких системах полимерная матрица содержит включения нанометрового размера другого вещества. Среди разнообразных методов (химические, вакуумное осаждение, совместная плазменная полимеризация) синтеза таких композитов ионная имплантация выделяется возможностью формирования частиц на различных глубинах под поверхностью матрицы при практически неограниченной концентрации вводимой примеси. При этом структура и фазовый состав имплантируемого полимера и тип ионов определяют как процесс синтеза, так и характеристики таких систем [1].

Взаимодействие полимера с заряженными частицами приводят к появлению принципиально новых свойств модифицированного имплантацией приповерхностного слоя полимерной пленки. Созданные таким образом металлополимерные композиты и наноматериалы на их основе могут широко использоваться в микроэлектронике, фотонике, в создании новых сенсоров, нано-батарей и защитных покрытий.

В данной работе мы исследовали структурные характеристики двух полимеров - полиэтилентерефталата и полиимида, с различной степенью поликристалличности и элементарным составом, имплантированных ионами никеля. Полученные при этом металлополимерные композиты представляются перспективными в устройствах магнитной и магнитооптической записи и хранения информации с высокой плотностью, при создании нелинейно-оптических приборов и устройств [2].

Методика эксперимента

Пленки полиэтилентерефталата (ПЭТ) и полиимида (ПИ) толщиной 40 мкм были имплантированы ионами Ni с энергией 40 кэВ в интервале доз $2,5 \cdot 10^{16}$ – $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ в остаточном вакууме 10^{-5} Торг на имплантаторе ИЛУ-3. Во избежание перегрева и деструкции образца в процессе имплантации использовалась кассета, обеспечи-

вающая эффективный сток ионного заряда с поверхности полимера и плотный контакт плёнок с металлическим основанием, охлаждаемым водой. При таких условиях в процессе имплантации температура образцов не превышала 370 К.

Морфология поверхности модифицированной имплантацией полимерной плёнки исследовалась методом атомно-силовой и магнито-силовой микроскопии при комнатной температуре в полуконтактном резонансном режиме на частоте 145 кГц на приборе Solver P-47. Использовались кантилеверы серии NSG 01 с радиусом закругления 10 нм. Элементарный состав приповерхностного слоя определялся методом электроннозондового рентгеноспектрального микроанализа с помощью растрового электронного микроскопа LEO – 1455 VP. Измерения микротвердости проводились на приборе ПМТ-3 в результате 40-50 испытаний с применением статистического метода обработки данных. При этом погрешность измерения микротвердости не превышала 3 %.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Типичные для обоих полимеров трёхмерные изображения не имплантированной поверхности (а) и имплантированных различными дозами (б, в, г, д) для ПЭТ, полученные с помощью атомно-силового микроскопа, показаны на рис.1. Видно, что рельеф не имплантированной поверхности достаточно гладкий, средняя шероховатость составляет $R_a = 2,42 \text{ нм}$. Имплантация Ni дозой $2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ приводит к появлению на имплантируемой поверхности полимерной пленки конусообразных образований с высотой до 40 нм и диаметром основания до 200 нм. Плотность таких образований достигает 2 мкм^{-2} . Шероховатость при этом изменилась незначительно (рис.2). При увеличении дозы до $1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ высота подобных конусообразных образований уменьшается, а диаметр их основания увеличивается до 800 нм (рис.1в,г). При этом увеличивается как количество таких образований на единице площади, так и средняя шероховатость, а также начинается их

перекрытие. При дозе имплантации $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, вышеописанные неоднородности поверхности в виде отдельных конусообразных островков полностью сливаются, превращаясь в единую лабиринтоподобную структуру (рис.1д) с максимальным значением шероховатости $R_a = 17 \text{ нм}$.

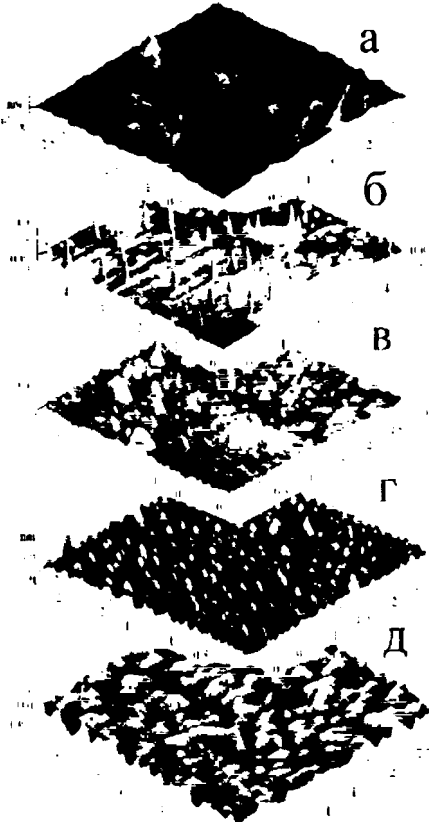


Рис. 1. АСМ трёхмерное изображение поверхности ПЭТ, имплантированной ионами Ni, доза см^{-2} : а) исходный образец; б) $2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; в) $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$; г) $1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$; д) $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

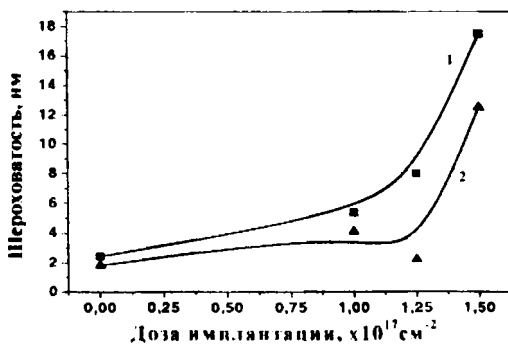


Рис. 2. Зависимость шероховатости имплантированной поверхности плёнок ПЭТ (1) и ПИ (2) от дозы имплантации ионов никеля.

Изменение морфологии поверхности имплантированного полимера обусловлено свеллингом (swelling) – вздутием поверхности полимера под действием различных факторов, которыми в случае имплантации ионов металла могут быть: 1 -

образование углеродных и металлических нанокластеров в матрице полимера, 2 - выхода газообразных продуктов деструкции полимера, 3 - локальным разогревом матрицы в области ионного трека. Согласно данным электронной микроскопии [3] размеры формируемых при имплантации кластеров в ПИ и ПЭТ при дозе $1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ варьируются в пределах 15-50 нм. Как видно, диаметр нанокластеров значительно меньше, чем диаметры основания вышеуказанных конусообразных образований на поверхности. И на наш взгляд, формирование металлоуглеродных кластеров в приповерхностном слое полимера нельзя считать основным механизмом свеллинга. Вместе с тем надо отметить, что при максимальной дозе имплантации наблюдается корреляция между морфологией поверхности полимера (рис.1д) и лабиринтоподобной структурой металлоуглеродных кластеров внутри полимерной матрицы [3]. Отметим также, что явление свеллинга поверхности полимерных плёнок имеет место не только при имплантации, но так же и при воздействии лазерными наносекундными импульсами с энергией ниже порога испарения [4].

При измерении микротвердости имплантированных образцов в основном соблюдался нормальный (гауссов) закон случайного распределения величины микротвердости. Зависимости микротвердости от нагрузки (рис.3) указывают на формирование тонкого приповерхностного слоя с высокой микротвердостью. Толщина этого слоя не превышает 0,3 мкм и близка к радиусу процированного пробега иона Ni. За пределами этого слоя изменения прочностных характеристик полимера не наблюдалось. Эффект приповерхностного упрочнения существенно (в 2 раза) возрастает при увеличении дозы Ni свыше $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и при увеличении плотности ионного тока (кривые 2,3 рис.3). Формирование приповерхностного упрочненного слоя приводило также к короблению исследовавшихся образцов – все они были вогнуты с имплантируемой стороны.

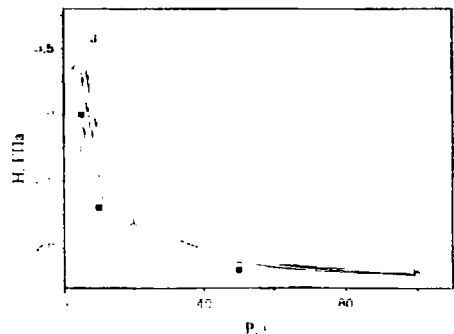


Рис.3 Зависимость микротвердости от нагрузки образцов полиимида, имплантированных ионами Ni дозой $2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (1) и $12,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (2,3). Плотность ионного тока – 4 (1) и 12 (3) мкА/см².

Критической дозой, при которой наблюдается резкое изменение прочностных свойств, является $\sim 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Если при меньших дозах имплантации ПИ ведет себя в основном как пластичный материал, то при дозах свыше $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ он про-

являл себя как хрупкий материал. Так на отпечатках под вершиной индентора наблюдалась сетка растрескивания, при механических повреждениях на имплантированной поверхности появляются расколы.

При облучении полимеров имеет место деструкция молекулярных цепей и формирование свободных радикалов [5]. С другой стороны, при взаимодействии (рекомбинации) свободных радикалов происходит образование ковалентных связей между макромолекулами – радиационное сшивание, что приводит к упрочнению, потере пластических свойств, а затем и к охрупчиванию материала. При низкой концентрации радикалов будут преобладать монадирадикальные реакции, к которым относится деструкция полимера. Возрастание концентрации свободных радикалов при повышении дозы имплантации (или плотности ионного тока) приводит к увеличению вклада бирадикальных процессов (в частности, сшивания) за счет реакции рекомбинации радикалов. При дозах свыше $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, вероятно, эффекты от процессов сшивания полимера начинают доминировать над радиационной деструкцией. Отметим, что сшивание повышает плотность полимера в имплантированном слое. Различие в плотности имплантированного слоя и полимерной матрицы, вероятнее всего, является причиной коробления имплантированных образцов.

На изображениях магнитно-силового микроскопа при сканировании по той же поверхности присутствует лишь однородный фон без каких-либо контрастных областей, свидетельствуя о том, что структурные образования на имплантированной поверхности не обладают выраженными магнитными свойствами в направлении перпендикулярном плоскости поверхности.

На рис.4 показано изменение композиционного состава модифицированных полимеров – углерода, кислорода и никеля. Рост углеродной фазы является одним наиболее существенных последствий ионной имплантации в полимеры, вследствие образования углеродных кластеров в имплантированном слое. Как и следовало ожидать, наблюдается обеднение приповерхностного слоя летучей компонентой – кислородом (кривые 1, 2), увеличения углеродной фазы (кривые 3,4) и концентрации Ni (кривые 5,6). Кроме того, отсутствие резкого контраста на изображениях, полученных с помощью РЭМ, говорит о том, что данные структурные образования имеют не метал-

лическую природу, т.е. не являются прямым следствием выхода Ni на поверхность полимера.

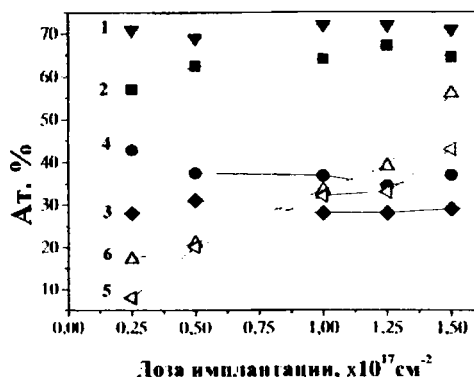


Рис. 4. Зависимость элементного состава приповерхностного слоя от дозы имплантации для ПИ (1-3) и ПЭТ (2-4). С-(1,2); О-(3,4); Ni-(5,6)

Заключение

Таким образом, при имплантации ионов никеля с энергией 40 КэВ в ПИ и ПЭТ критической дозой для изменения физико-механических свойств приповерхностного слоя исследованных полимеров является $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. При указанной дозе имплантации имело место кардинальное изменение морфологии поверхности полимера (переход от отдельных конусообразных островков к сплошной лабиринтообразной структуре), резкое увеличение (в 5-8 раз) шероховатости поверхности, наблюдался переход от пластичного к хрупкому поведению материала, формировался приповерхностный слой с повышенной микротвердостью. В модифицированном имплантацией приповерхностном слое наблюдается уменьшение концентрации кислорода и увеличение содержания, как углерода, так и Ni вследствие карбонизации и формирования наночастиц внедряемого металла в матрице полимера соответственно.

Список литературы

1. Popok V.N. // Surface Science Research. - 2005. - P.147-193.
2. Stepanov A.L., Khaibullin R.I. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2004. - V.7 - P.108-125.
3. Okay C, Rameev B.Z., Khaibullin R.I.e.a. // Phys Stat Sol (a) – 2006. – V.203. – P.1525-1532.
4. Малышев А. Ю., Битюрин М. Ю. // Квантовая электроника. 2009. – 35. - №9. - С. 825-830.
5. Песчанская Н.Н., Смолянский А.С., Шведов А.С. // ФТТ. – 2009. – Т.51, № 6. – С.1218-1222.

MODIFICATION OF SURFACE LAYERS OF PET AND PI BY NICKEL ION IMPLANTATION

D.A. Brinkevich¹, S.A. Vabischevich³, V.S.Volobuev¹, V.F.Valeev², F.A. Najim¹, M.G. Lukashovich¹, R.I. Rhaibullin², V.B. Odzaev¹

¹Belarusian State University, F. Skorina av. 4, Minsk, Belarus, e-mail: Lukashevich@bsu.by

²Kazan Physical-Technical Institute, Sibirski trakt 10/7, 420029 Kazan Russia, e-mail: rik@dionis.kfti.knc.ru

³Polotski State University, Blohina str.29, 211440 Novopolotsk, Belarus.

Structure characteristics of near-surface layer of polyethyleneterephthalate and polyimide films implanted by 40 keV nickel ion in the fluence range $5 \cdot 10^{16} - 1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ have been carried out using atomic and magnetic force microscopy and microhardness measurement. Change of roughness, hardness as well as structure near-surface layer have been observed.

МЕХАНИЗМЫ МОДИФИКАЦИИ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ ПРИ ИХ НЕРАЗРУШАЮЩЕЙ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКЕ

С.В. Васильев, А.Ю. Иванов, А.В. Копыцкий, В.И. Недолугов
Гродненский государственный университет имени Янки Купалы
230023 Беларусь, Гродно, ул. Ожешко, 22
e-mail: ion_ne@mail.ru

Исследованы механизмы модификации кристаллической структуры ряда металлов (Cu, Ag, Al, Pb) при их неразрушающей лазерной обработке (плотность потока воздействующего излучения $\sim 5 \cdot 10^5$ Вт/см²). Сделано предположение о связи обнаруженного эффекта с возникновением значительных микронапряжений в зоне обработки облучаемого образца как вследствие быстрого анизотропного нагревания металла, так и в связи с возникновением в материале мишени значительных упругих деформаций.

Введение

Среди различных способов улучшения технологических свойств материалов широко и эффективно используется их обработка импульсным лазерным излучением с различной длительностью и плотностью потока. В наши дни подробно изучены и описаны в научной литературе структурно-фазовые изменения в сталях и железосодержащих сплавах. Изменения в «чистых» (одноатомных) металлах менее изучены. Целью настоящей работы является изучение механизмов изменения структуры ряда металлов (Cu, Al, Ag), подвергшихся воздействию лазерного излучения с плотностью потока $\sim 5 \cdot 10^5$ Вт/см², то есть в условиях начала локального плазмообразования, но в отсутствие развитой эрозии металла.

Экспериментальная установка и экспериментальные результаты

Излучение рубинового лазер ГОР-100М, работавший в режиме свободной генерации (длина волны излучения 0,69 мкм, длительность импульса $\sim 1,2$ мс; энергия импульса варьировалась в пределах от 5 до 50 Дж), пройдя через фокусирующую систему, попадало на образец. Образец помещался в одно из плеч голографического интерферометра Маха – Цендера. В качестве зондирующего использовалось излучение рубинового лазера, работающего в режиме свободной генерации, с длительностью импульса ~ 300 мкс. Зондирующее излучение заводилось в коллиматор, формирующий параллельный пучок диаметром 40 мм, который освещал интерферометр. Интерферометр был состыкован с камерой СФР-1М, работающей в режиме луны времени с двухрядной линзовой вставкой. Описанная схема позволяла регистрировать развернутые во времени голограммы сфокусированного изображения области, непосредственно прилегающей к облучаемому образцу. Полученные отдельные кадры голограмм обеспечивали временное разрешение не хуже 0,8 мкс. Для контроля достоверности результатов, полученных с помощью скоростной голографической киноъемки, экспериментальная установка позволяла исследовать лазерную плазму традиционными методами. Скорость движения фронта светящегося плазменного образования определялась по щелевым фоторазверткам, зарегистрированным камерой СФР-1М. Камера СФР-1М, работающая в режиме луны

времени и состыкованная со спектральной приставкой, позволяла регистрировать спектры испускания плазмы с временным разрешением ~ 2 мкс. Интегральные спектры испускания плазмы регистрировались спектрографом ИСП-51, вдоль щели которого строилось изображение осевой зоны плазменного образования. Таким образом, описанная экспериментальная установка позволяла исследовать в единичном эксперименте динамику процесса, происходящего у поверхности металлического образца при действии на него мощного лазерного импульса. По восстановленным с голограмм в стационарных условиях теневым картинам была исследована структура области, прилегающей к облучаемому образцу, измерена скорость движения плазменного фронта и фронта ударной волны. По интерференционным картинам определялось пространственное (в радиальном направлении) и временное распределение показателя преломления в лазерной плазме на разных стадиях ее развития. Достоверность полученных результатов контролировалась спектроскопическими измерениями и данными щелевых фоторазверток.

Известно, что вклад в рефракцию эрозионной плазмы аддитивно вносят как электроны, так и тяжелые частицы в основных и возбужденных состояниях [3]. В соответствии с описанной в указанной монографии методикой были рассчитаны распределения плотности электронов в радиальном направлении для различных моментов времени и различных сечений лазерного эрозионного плазменного факела (ЛЭПФ). Для уточнения значений электронной плотности с учетом влияния на рефракцию тяжелых частиц и определения полей их плотности в различные моменты времени были проведены исследования ЛЭПФ с помощью двухдлинноволновой голографической киноъемки [1].

На рисунке 1 показано продольное распределение средних по диаметру сечения концентраций электронов вдоль оси ЛЭПФ, возникающего у поверхности медного образца, полученных с помощью двухдлинноволновой (кривая 1) и однодлинновой (кривая 2) скоростной голографической киноъемки. На расстояниях 10 – 15 мм от поверхности образца кривые 1 и 2 практически совпадают, т.е. тяжелые частицы ("горячие" атомы и ионы меди и молекулы воздуха) вносят малый вклад в рефракцию плазмы. На больших расстояниях, где отсутствуют "разогретые", све-

тящиеся частицы, вклад молекул воздуха становится заметным (кривая 2 лежит ниже кривой 1). Это связано с выталкиванием воздуха плазменным облаком. Результаты расчетов продольного распределения средних по диаметру сечения факела концентраций молекул воздуха представлены на рисунке 1 (кривая 3). Были также рассчитаны интегральные по времени плотности электронов в лазерной эрозионной плазме, которые хорошо согласуются со значениями, полученными по интегральным спектрам испускания ЛЭПФ, зарегистрированным с помощью спектрографа ИСП-51 ($\bar{N}_e \sim 1,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Спектроскопические измерения электронной концентрации проводились по штарковскому уширению спектральных линий. По спектрам испускания также была определена средняя температура ЛЭПФ $\bar{T} \approx 5 \cdot 10^3 \text{ K}$.

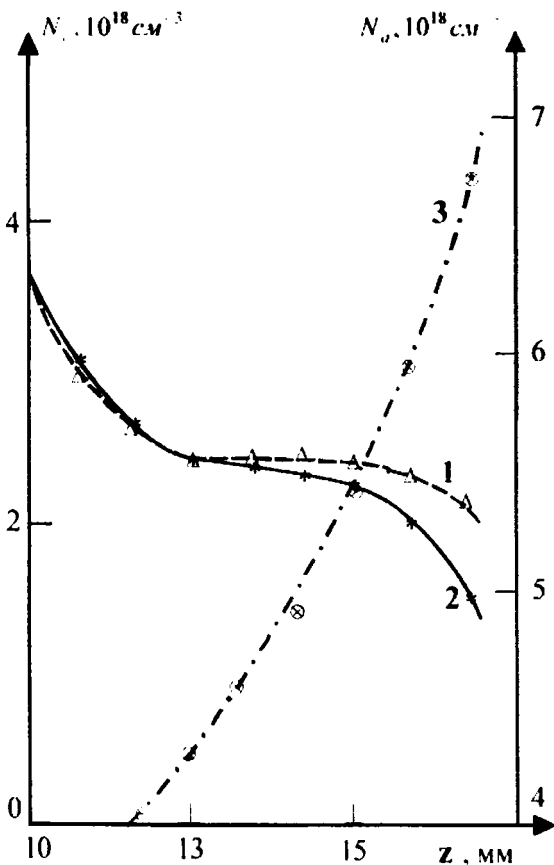


Рисунок 1 – Продольные распределения средних по диаметру сечения концентраций электронов, рассчитанные методом двухдлинноволновой (1) и однодлинноволновой (2) голографической кино съемки, а также определенная двухдлинноволновым методом средняя «избыточная» концентрация тяжелых частиц (3). Распределения получены через 38.4 мкс после начала воздействия на алюминиевый образец лазерного излучения с плотностью потока $\sim 10 \text{ МВт/см}^2$

Проведенные исследования показали, что в области около облучаемого образца по сравнению с исходной плотностью воздуха как средняя концентрация электронов в плазменном факеле, так и отклонение плотности воздуха от исходной невелики. Это позволяет при расчете давления в

плазменном факеле у поверхности облучаемой мишени p_0 использовать уравнение состояния [2]. С учетом указанного значения средней температуры плазмы \bar{T} давление $p_0 \approx 1,7 \cdot 10^6 \text{ Па}$, т. е. при падении каждого пика облучаемый образец испытывает достаточно сильный удар.

Рассчитаем теперь изменения температуры $T(\vec{r}, t)$ поверхности медного образца, облучаемого лазерными импульсами с использованными в эксперименте параметрами. Расчет проводился для 1 пика лазерного импульса; длительность пика $\tau \approx 1 \text{ мкс}$, энергия $E = 1 \text{ Дж}$. Численно решалось уравнение

$$\frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} = a^2 \Delta T(\vec{r}, t) + f(\vec{r}, t) \text{ с начальными}$$

условиями $T(\vec{r}, 0) = T_0 = 300 \text{ K}$ и граничным условием $(n \cdot \text{grad } T(\vec{r})) = 0$. Функция источника $f(r, t)$ имела в пределах пятна фокусировки радиально симметричный вид

$$f(\vec{r}, t) = \begin{cases} 0, & r > r_0 \\ b\alpha(t) \cdot \delta(z) + k \cdot (\bar{T} - T(\vec{r})), & r \leq r_0 \end{cases}$$

где $b = \frac{E}{d^2} \cdot \frac{1 - \rho_{\text{от}}}{c\gamma\sqrt{a\tau}}$, энергия импульса, c – удельная теплоемкость, длительность импульса $\tau \approx 1 \text{ мкс}$, γ – плотность, a – температуропроводность, $\alpha(t)$ – нормированная временная зависимость энергии в воздействующем лазерном импульсе, $\rho_{\text{от}}$ – коэффициент отражения, k – коэффициент теплопередачи.

На рисунке 2 представлены рассчитанные для $E = 1 \text{ Дж}$ временные зависимости $\Delta T = T - T_0$ на границе пятна фокусировки излучения на поверхности медного образца. Видно, что T быстро (до окончания действия лазерного импульса) возрастает до значения, близкой к температуре плавления меди, и довольно быстро убывает (через $\sim 20 \text{ мкс}$ после подачи импульса $\Delta T \sim 10 \text{ K}$). Существует, что при подаче через 20 мкс 2-го лазерного пика временная зависимость ΔT остается такой же – меняется только T_0 . Таким образом, после подачи 50-ти лазерных импульсов температура мишени до подачи следующего пика опускается ниже температуры плавления меди.

Заключение

При воздействии на поверхность металлического образца (Cu, Ag, Al, Pb) лазерного излучения с плотностью потока $\sim 5 \cdot 10^5 \text{ Вт/см}^2$, то есть в условиях начала локального плазмообразования, но в отсутствие развитой эрозии металла, у поверхности облучаемой мишени температура в пароплазменном облаке достигает значения $\bar{T} \approx 5 \cdot 10^3 \text{ K}$, а давление – значения

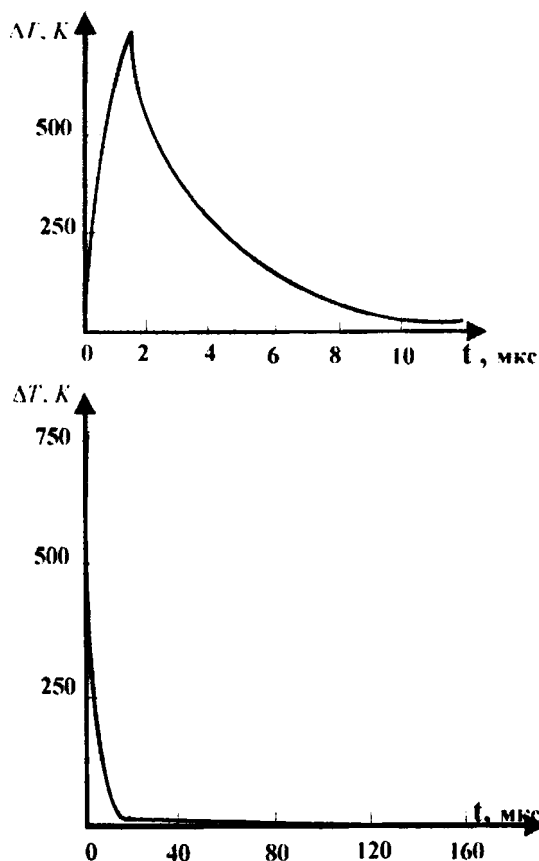


Рисунок 2 – Временные зависимости ΔT на границе пятна фокусировки излучения при различном временном разрешении

$p_0 \approx 1,7 \cdot 10^9 \text{ Па}$, т. е. при падении каждого пика лазерного импульса облучаемый образец испытывает достаточно сильный удар.

В ходе воздействия на металлический образец каждого пика лазерного импульса температура на облучаемой поверхности быстро (до окончания действия пика) возрастает до значения, близкой к температуре плавления металла, и довольно быстро убывает (для меди через ~ 20 мкс после подачи импульса $\Delta T \sim 10 \text{ К}$). При этом даже после подачи 50-ти пиков лазерного импульса температура мишени до подачи следующего пика не опускается ниже температуры плавления металла.

Полученные результаты позволяют сделать предположение о том, что модификация кристаллической структуры ряда металлов (Cu, Ag, Al, Pb) при их неразрушающей лазерной обработке (плотность потока воздействующего излучения $\sim 5 \cdot 10^5 \text{ Вт/см}^2$) обусловлена возникновением значительных микронапряжений в зоне обработки облучаемого образца как вследствие быстрого анизотропного нагревания металла, так и в связи с возникновением в материале мишени значительных упругих деформаций.

Библиографический список

1. Барихин Б. А., Иванов А.Ю., Недолугов В. И. Скоростная голографическая кино съемка лазерной плазмы // Квантовая электроника. – 1990. – Т. 17, № 11 – С. 1477 – 1480..
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. – М.: Наука, 1976. – 584с.

MECHANISMS OF METAL STRUCTURE MODIFICATION ON ITS NON-DESTROYING LASER TREATMENT

S.V. Vasiliev, A.Yu. Ivanov, A.V. Kopytsky, V.I. Nedolugov.
Grodno State University, Ozheshko 22, 230023 Grodno, Belarus,
e-mail: ion_ne@mail.ru

The crystalline structure changes in some metals (Cu, Ag, Al, Pb) during their nondestructive laser treating (radiation intensity $\sim 5 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$) were investigated. The supposition of connection of the discovered effect with the considerable microstresses in zone of irradiated sample treating appearance both owing to fast anisotropic metal heating and to considerable elastic deformation in the target matter origin was made.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПАССИВАЦИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ АТОМАМИ ВОДОРОДА

О.И. Величко

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, г. Минск, 220013 Беларусь
тел. +375296998078, E-mail: oleg_velichko@lycos.com

Разработана модель пассивации легированных слоев кремния водородом и проведены расчеты миграции междузельных атомов дейтерия в кремнии легированном бором. Рассчитанный профиль концентрации дейтерия в пассивированной области хорошо согласуется с экспериментальными данными. В отличие от широко известных моделей пассивации электрически активных примесей посредством гидрогенизации кремния используемое значение коэффициента диффузии дейтерия согласуется с экспериментальными данными по высокотемпературной диффузии водорода.

Введение

В связи с необходимостью разработки солнечных элементов с высоким коэффициентом полезного действия большое внимание уделяется проблеме гидрогенизации кремния, в том числе и с помощью водородосодержащей плазмы. Как известно, процесс диффузии водорода в кремнии существенно отличается от процессов диффузии других примесей [1]. Так, одной из характерных особенностей процесса гидрогенизации является способность водорода пассивировать электрически активные примеси [2,3]. Наличие предварительно введенных донорных или акцепторных примесей в свою очередь существенно меняет форму профиля распределения атомов водорода по сравнению с диффузией в собственном кремнии. Целью данной работы является построение модели процесса пассивации электрически активных примесей атомами водорода.

Модель процесса пассивации

В большинстве работ, посвященных диффузии водорода, предполагается, что перенос атомов водорода в "хвостовой" части профиля распределения, обращенной вглубь полупроводника, осуществляется посредством диффузии моноатомной компоненты. Предполагается, что в кремнии моноатомный водород может существовать в трех зарядовых состояниях H^- , H^x и H^+ [4]. В работе [5] было получено обобщенное уравнение диффузии междузельных атомов примеси с учетом существования различных зарядовых состояний этих атомов. Применительно к диффузии водорода посредством H^- , H^x , H^+ это уравнение можно представить в виде

$$\frac{\partial (\xi^{III} C^{IIIx})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[d_i^{III} d^{IIIx}(\chi) \frac{\partial C^{IIIx}}{\partial x} - \frac{k^{III}}{\tau_i^{III}} C^{IIIx} - k_i^{III\Delta} k^{III\Delta} C C^{IIIx} + G^{AI} \right], (1)$$

где

$$\xi^{III}(\chi) = h^{III-} \chi^{-1} + 1 + h^{III+} \chi, (2)$$

$$d^{IIIx}(\chi) = \frac{\beta^{III-} \chi^{-1} + 1 + \beta^{III+} \chi}{\beta^{III-} + 1 + \beta^{III+}}, (3)$$

$$k^{IIIx}(\chi) = \frac{\beta^{IIIx-} \chi^{-1} + 1 + \beta^{IIIx+} \chi}{\beta^{IIIx-} + 1 + \beta^{IIIx+}}. (4)$$

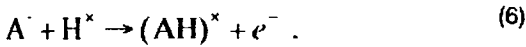
Здесь C^{IIIx} — концентрация атомов водорода в нейтральном зарядовом состоянии; h^{III-} и h^{III+} — константы локального термодинамического равновесия для реакций перехода из нейтрального зарядового состояния в состояния H^- и H^+ соответственно; d_i^{III} — собственный коэффициент диффузии водорода в кремнии; β^{III-} и β^{III+} — эмпирические параметры, учитывающие вклад в диффузию заряженных междузельных атомов водорода H^- и H^+ соответственно по сравнению со вкладом нейтральной компоненты H^x ; τ_i^{III} — среднее время жизни неравновесных междузельных атомов водорода в собственном кремнии; β^{IIIx-} и β^{IIIx+} — эмпирические коэффициенты, описывающие долю поглощение заряженных атомов водорода H^- и H^+ ненасыщаемыми ловушками по сравнению с поглощением нейтральной компоненты H^x ; $k_i^{III\Delta}$ — коэффициент захвата междузельных атомов водорода атомами электрически активных примесей в кремнии, близком к собственному; $k^{III\Delta}(\chi)$ — зависимость нормированного коэффициента захвата междузельных атомов водорода атомами электрически активных примесей от приведенной концентрации носителей заряда $\chi = p/n_i$ в случае пассивирования акцепторных примесей или $\chi = n/n_i$ в случае пассивирования

ния донорных; G^{III} — скорость ввода межузельных атомов водорода в единицу объема полупроводника в результате ионной имплантации или термообработки в плазме, диссоциации плейтлетов и т.п.

Рассмотрим для определенности случай, когда подложка легирована акцепторной примесью, например бором. Чтобы объяснить явление уменьшения концентрации носителей заряда в приповерхностном слое, подвергаемом гидрогенизации, предполагается, что происходит образование нейтральных комплексов "бор — атом водорода" $(AH)^x$ благодаря реакции [6]



где A^- — атом акцепторной примеси в положении замещения. Предположим, что образование нейтральных комплексов происходит также благодаря реакции



Действительно, процесс пассивации примеси имеет место в области между диффундирующим водородом и неактивированными примесными атомами. В этой области часть атомов примеси уже пассивирована и, следовательно, значения концентрации дырок и, соответственно, концентрации заряженных межузельных атомов водорода H^+ существенно снижены. Это означает, что реакция (6) вносит существенный вклад в рассматриваемый процесс пассивации.

Выражение для коэффициента захвата $k^{IIIAC}(\chi)$, полученное для случая одновременного протекания двух реакций (5) и (6), имеет вид

$$k^{IIIAC}(\chi) = \frac{1 + \beta^{III A} \chi}{1 + \beta^{III A}}, \quad (7)$$

где $\beta^{III A}$ — эмпирический коэффициент, описывающий относительный вклад в процесс пассивации положительно заряженных межузельных атомов водорода H^+ по сравнению с захватом нейтральных межузельных атомов водорода H^x неактивированными примесными атомами.

Чтобы рассчитать профиль распределения общей концентрации атомов водорода, уравнение (1) дополняется законами сохранения для захваченных атомов водорода и атомов примеси, остающихся в положении замещения, а также уравнением диффузии медленно мигрирующей компоненты [1], которая определяет вид профиля распределения водорода в приповерхностной области. В качестве грубого приближения для медленно диффундирующей компоненты используется традиционный закон Фика

$$\frac{\partial C^{III}}{\partial t} = D_i^{III} \frac{\partial^2 C^{III}(x,t)}{\partial x^2}, \quad (8)$$

где C^{III} и D_i^{III} — концентрация и коэффициент диффузии этой водородосодержащей компоненты.

Результаты моделирования

Рассчитанные с помощью разработанной модели профили распределения общей концентрации дейтерия и концентрации неактивированного бора представлены на рис.1 сплошной и пунктирной линиями соответственно. Здесь же представлены экспериментальные данные, взятые из [7]. В работе [7] проводилась гидрогенизация приповерхностного слоя кремния однородно легированного бором в расплаве. С этой целью подложки подвергались термообработке с использованием газового разряда при температуре 150 °С в течение 30 минут без погружения в плазму. Концентрационные распределения дейтерия и бора были измерены методом ВИМС.

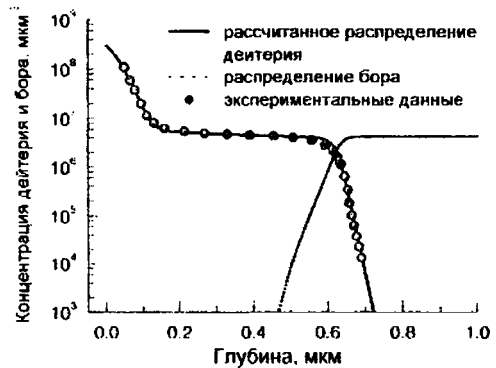


Рис.1. Рассчитанные профили распределения общей концентрации дейтерия (сплошная линия) и концентрации неактивированного бора (пунктирная кривая) после гидрогенизации длительностью 30 минут при температуре 150 °С. Экспериментальные данные (*) взяты из работы Johnson and Moyer [7]

Как видно из рис.1, рассчитанный профиль распределения дейтерия хорошо согласуется с экспериментальными данными. Из рис.1 также видно, что имеет место пассивация атомов бора в приповерхностном слое толщиной 0.6 мкм, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. При подгонке рассчитываемого профиля распределения дейтерия к экспериментальным данным были использованы следующие значения параметров модели пассивации примесных атомов: $C_s^{III} = 3.0 \times 10^8$ мкм⁻³; $D_i^{III} = 6.42 \times 10^{-7}$ мкм²/с; $d_i^{III} = 1.4$ мкм²/с; $C_s^{IIIx} = 2.7 \times 10^2$ мкм⁻³; $l^{III} = 0.6$ мкм; $\beta^{III-} = 0$; $\beta^{III+} = 1.0 \times 10^{-6}$; $\beta^{IIIH-} = 0$; $\beta^{IIIH+} = 0$; $k_i^{III A} = 2.0 \times 10^{-4}$ мкм³/с;

$\beta^{III} = 0.9 \times 10^{-4}$; $C_u = 4.2 \times 10^6$ мкм⁻³. Здесь C_S^{III}

и $C_S^{III \times}$ — значения концентрации медленно диффундирующей компоненты и концентрации нейтральных межузельных атомов дейтерия соответственно, которые были использованы в граничных условиях первого рода на поверхности полупроводника; C_u — концентрация атомов бора, равномерно распределенных по полупроводнику; $l^{III} = d_i^{III} \tau_i^{III}$ — средняя длина пробега межузельных атомов дейтерия в собственном кремнии.

Необходимо отметить, что использованное значение собственного коэффициента диффузии межузельных атомов водорода в кремнии d_i^{III}

1.4 мкм²/с полностью согласуется с данными по высокотемпературной диффузии водорода [8]. В то же время при расчетах, выполненных в рамках широко известной модели диффузии водорода [2] и других аналогичных моделей, используются существенно более низкие значения коэффициента диффузии, которые не согласуются с экспериментальными данными.

Из рис.1 видно, что средняя длина пробега межузельного дейтерия приблизительно равна 0.6 мкм. Тогда величина τ_i^{III} имеет значение порядка 0.2 с, то есть существенно меньше длительности термообработки (30 минут). Полученная оценка говорит о квазистационарном характере распределения межузельных атомов водорода во время термообработки и возможности использовать квазистационарное уравнение диффузии с членом $\partial(\xi^{III} C^{III})/\partial t = 0$ вместо уравнения (1). Также отметим, что из процедуры подгонки следует, что увеличение значений k^{III}

или β^{III} приводит к более крутому профилю распределения дейтерия между пассивированной и непассивированной областью.

Заключение

Разработана модель пассивации атомов электрически активных примесей в кремнии атомами водорода. При описании диффузии межузельных атомов водорода и их захвата примесными атомами учитывается существование различных зарядовых состояний межузельных атомов, причем коэффициент захвата, описывающий процесс пассивации, представлен в форме удобной для численного решения. Рассчитанный профиль концентрации дейтерия в пассивированной области хорошо согласуется с экспериментальными данными. В отличие от широко известных моделей пассивации электрически активных примесей при гидрогенизации кремния, используемое значение коэффициента диффузии дейтерия хорошо согласуется с экспериментальными данными по высокотемпературной диффузии водорода.

Список литературы

1. Saad A., Veichko O.I., Shaman Yu.P., Mazanik A.V., Fedotov A.K., Fedotova V.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. - 2006. - 253. - P.118.
2. Rizk R., de Mierry P., Ballutaud D., Aucouturier M., Mathiot D. // Phys. Rev. B. - 1991. - 44. - P.6141.
3. Feklisova O.V., Yakimov E.B., Yarykin N.A.. // Fiz. Tehn. Poluprovod. - 2002. - 36. - P.301 (in Russian).
4. Herring C., Johnson N.M., Van de Walle C.G. // Phys. Rev. B. - 2001. - 64. - P.125209.
5. Величко О.И. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук, Институт электроники НАНБ, 1988. - 210 с.
6. Chang K.J., Chadi D. // Phys. Rev. B. - 1989. - 40. - P.11644.
7. Johnson N.M., Moyer M.D. // Appl. Phys. Lett. - 1985. - 46. - P.787.
8. Van Wieringen A., Warmoltz N. // Physica. - 1956. - 22. - P.849.

MODELING OF PASSIVATION OF ELECTRICALLY ACTIVE IMPURITIES BY HYDROGEN ATOMS

Oleg Velichko

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,

6, P.Brovki str., Minsk, 220013 Belarus

Tel. +375296998078, E-mail: oleg_velichko@lycos.com

A model of passivation of doped silicon layers by hydrogen has been proposed and migration of deuterium interstitials in the silicon substrate doped with boron has been simulated. The calculated profile of deuterium concentration in the passivated region agrees well with the experimental data. In contrast to the well known models of dopant passivation during hydrogenation the value of deuterium diffusivity used in the proposed model agrees with the experimental data for high temperature hydrogen diffusion.

ВЛИЯНИЕ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ГЕТЕРОСИСТЕМ Ge-GaAs И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК Ge НА ПОЛУИЗОЛИРУЮЩЕМ GaAs

Е.Ф. Венгер, В.Ф. Митин, В.В. Холевчук, Л.А. Матвеева, Е.Ю. Колядина, Р.В. Конакова
Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, 03028, пр. Науки, 45,
Киев, Украина, e-mail: matveeva@isp.kiev.ua, konakova@isp.kiev.ua

Исследовано влияние сверхвысокочастотного облучения на электронные свойства и механические параметры гетеросистемы Ge-GaAs с различной толщиной Ge. По результатам измерений спектров электроотражения, профилей распределения компонентов и радиуса кривизны гетеросистемы Ge-GaAs установлено, что в процессе облучения происходит улучшение электронных параметров границы раздела. Отмечено, что в тонких плёнках Ge структурно-примесное упорядочение происходит более интенсивно по сравнению с толстыми плёнками.

Введение

Благодаря небольшой разности параметров решетки Ge и GaAs ($\approx 0,07\%$) и одинаковым коэффициентам термического расширения в области температур 380 - 450 °С гетеросистема Ge-GaAs является не только модельным объектом для исследования её физических свойств, но и для изучения влияния различных внешних воздействий. Ранее было показано, что облучение гетеросистем Ge-GaAs гамма-квантами ^{60}Co в определенном диапазоне доз приводит к релаксации внутренних механических напряжений (ВМН) [1, 2]. К подобным эффектам при облучении полупроводниковых структур может привести сверхвысокочастотное электромагнитное излучение [3]. Однако его влияние на электронные и оптические свойства Ge-GaAs не изучалось, в то время как атермический процесс таких воздействий является весьма важным фактором для управления параметрами гетеросистем Ge-GaAs, применяемым для изготовления датчиков физических величин.

Целью данной работы являлось исследование влияния сверхвысокочастотного облучения на электронные свойства и параметры гетеросистемы Ge-GaAs.

Методика эксперимента

Гетеросистемы Ge-GaAs были получены методом термического осаждения Ge в вакууме на полуизолирующую подложку GaAs, подогретую до 380 и 450 °С [1, 4]. Толщина пленки Ge составляла 0,05 и 2 мкм, соответственно, толщина подложки 240 и 400 мкм. Для СВЧ облучения использовалось магнетронное излучение частотой 2,45 ГГц, удельной мощностью 1,5 Вт/см² в течение 1÷100 секунд. До и после облучения измерялись радиусы кривизны $R = m^2/(8l)$, где l – стрела прогиба, m – хорда дуги и была проведена оценка внутренних механических напряжений (ВМН) в плёнке по формуле Стоуни $\sigma = Ed^2/[6(1-\nu)Rl]$, где d – толщина подложки, l – толщина плёнки, ν – коэффициент Пуассона подложки, E – модуль Юнга подложки, а также Оже спектры и спектры электроотражения гетеросистем в области E_1 и $E_1 + \Delta_1$ переходов внутри зоны Бриллюэна. Из Оже спектров рассчитывались профили распределения компонентов в гетеросистеме. Из анализа спектров электроотражения были рассчитаны энергии оптических переходов плёнки Ge. Кроме

того, определялся столкновительный параметр уширения Γ , характеризующий структурное совершенство приповерхностного слоя пленки. Расчет электронных параметров был проведен трёхточечным методом Аспнеса. Методика позволяет определить также время энергетической релаксации возбуждённых светом носителей заряда $\tau = \hbar/\Gamma$ и их подвижность μ , обратно пропорциональную параметру уширения Γ ($\mu = e \hbar / m^* \Gamma$) [5].

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости радиуса кривизны гетеросистемы Ge-GaAs (1) и внутренних механических напряжений σ (2) от времени сверхвысокочастотного облучения для плёнки толщиной 500 Å. Видно, что при СВЧ облучении более 16 сек гетеросистема остается плоской ($R = \infty$). После СВЧ облучения в течение первых нескольких секунд ВМН возрастают до $13,3 \cdot 10^7$ Н/м², а затем наблюдается уменьшение о

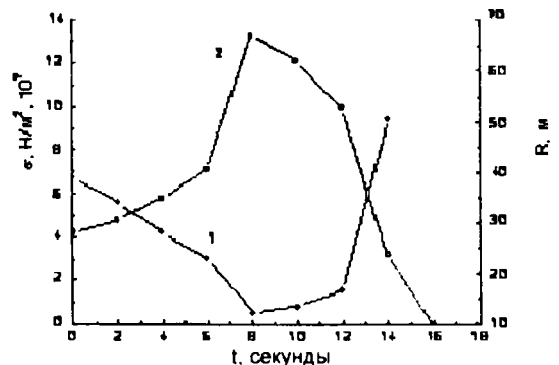


Рис. 1. Зависимость радиуса кривизны R гетеросистемы Ge-GaAs (1) и внутренних механических напряжений σ (2) от времени СВЧ облучения ($d_{\text{Ge}} = 500 \text{ \AA}$).

до 0 ($R = \infty$). Полученные результаты можно интерпретировать релаксацией ВМН посредством структурно-примесного упорядочения границы раздела фаз под действием СВЧ облучения. Это подтверждается результатами измерений профилей распределения компонентов в гетеросистеме до и после облучения. На рис. 2а и 2б приведены профили распределения элементов в исходной гетеросистеме Ge-GaAs и облучённой в течение 10 сек, соответственно. Из рис. 2 можно видеть,

что после 10 секунд облучения граница раздела становится более резкой.

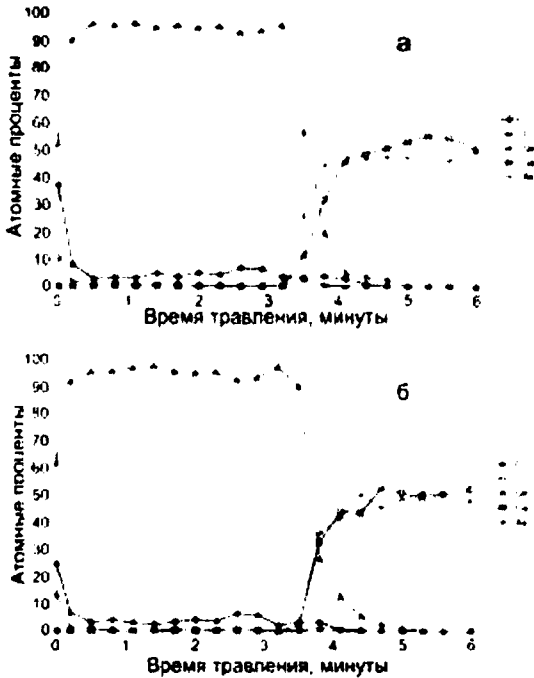


Рис. 2. Профили распределения компонентов в ГС Ge-GaAs: исходной (а) и после СВЧ облучения в течение 10 секунд (б).

На рис. 3 приведены зависимости радиуса кривизны гетеросистемы Ge-GaAs (1) и внутренних механических напряжений σ (2) от времени сверхвысокочастотного облучения для плёнки толщиной 2 мкм. В гетеросистеме с более толстой плёнкой наблюдалась отличная от образца с малой толщиной пленки тенденция изменения σ под действием облучения. Релаксация ВМН наблюдается уже после 2 секунд облучения (радиус кривизны соответственно возрастал), однако полной релаксации ВМН не происходит даже после 100 секунд облучения.

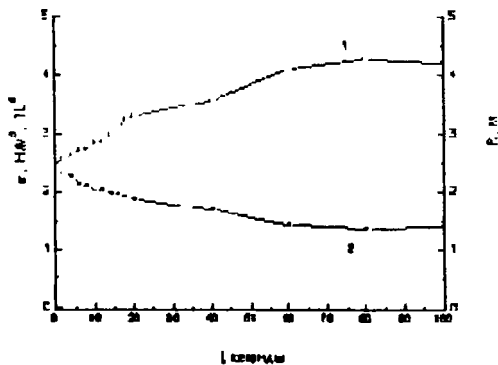


Рис. 3. Зависимость радиуса кривизны R (1) для гетеросистемы Ge-GaAs и внутренних механических напряжений σ (2) от времени СВЧ облучения ($d_{Ge} = 2$ мкм).

Таким образом, более интенсивная релаксация внутренних механических напряжений происходит в тонких пленках. Подобный эффект наблюдался ранее нами для более тонких пленок Ta_2O_5 на кремнии [6] под действием СВЧ обработки.

На рис. 4 приведен спектр электроотражения исходной (кривая 1) и облученной в течение 10 сек (кривая 2) гетеросистемы Ge-GaAs с толщиной пленки 2 мкм.

В результате облучения максимумы в спектре ЭО для Ge сдвигались в область меньших энергий. Параметр Γ , который характеризует рассеяние возбужденных светом носителей заряда, также уменьшался. В соответствии с этим возрастало время их энергетической релаксации и под-

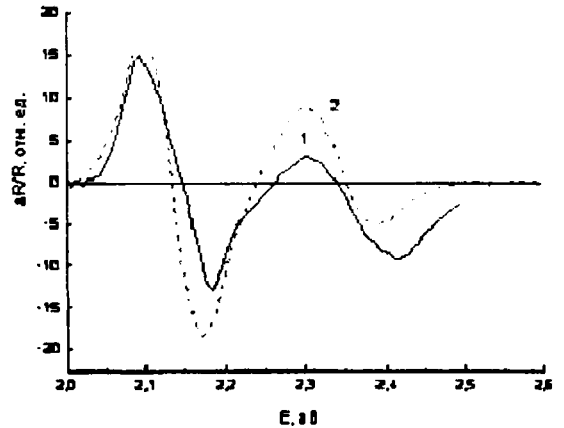


Рис. 4. Спектры электроотражения исходной (1) и облученной в течение 10 сек (2) гетеросистемы Ge-GaAs ($d_{Ge} = 2$ мкм).

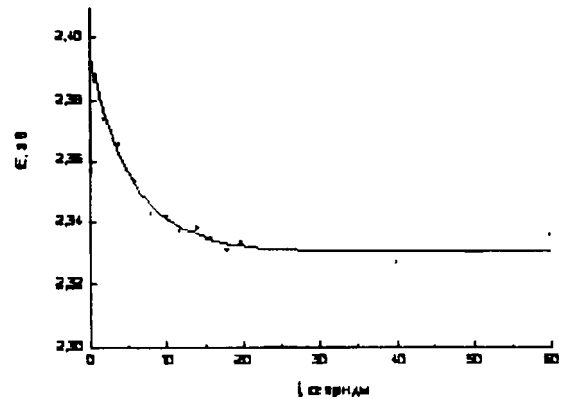


Рис. 5. Зависимость энергии перехода $E_1 + \Delta_1$ от времени СВЧ облучения в пленках Ge ($d_{Ge} = 2$ мкм).

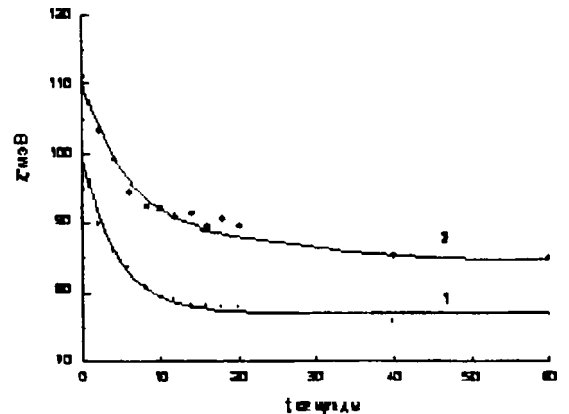


Рис. 6. Зависимость столкновительного параметра уширения Γ_1 (1) и перехода $\Gamma_1 + \Delta_1$ (2) от времени СВЧ облучения в пленках Ge ($d_{Ge} = 2$ мкм).

вижность. Как видно на рис. 5, с увеличением времени микроволновой обработки энергия перехода $E_1 + \Delta_1$ уменьшается, что соответствует уменьшению механических напряжений сжатия в пленке Ge. При этом уменьшаются параметры Γ_1 и $\Gamma_{1+\Delta_1}$ от 100 мэВ до 76 мэВ на 24 % и от 110 мэВ до 85 мэВ на 23 %, соответственно (рис. 6), что в соответствии с [7, 8] свидетельствует об улучшении структурного совершенства приповерхностных слоев пленки.

Выводы

1. Полученные результаты из измерений кривизны гетеросистем, спектров электроотражения и профилей распределения компонентов гетеросистемы Ge-GaAs позволяют утверждать, что при СВЧ обработке в ней, также как и при γ -облучении, происходит структурно-примесное упорядочение границы раздела фаз, что приводит к релаксации внутренних механических напряжений и улучшению электронных параметров пленок Ge.
2. В тонких пленках Ge структурное упорядочение и, соответственно, релаксация внутренних

механических напряжений происходит более интенсивно по сравнению с толстыми пленками.

Список литературы

1. Тхорик Ю.А., Хазан Л.С. Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетероэпитаксиальных системах. - Киев: Наукова думка, 1983. - 304 с.
2. Brailovskii E.Yu., Matveeva L.A., Semenova G.N., Khazan L.S., Thorik Yu.A. // Phys. Stat. Sol. (A). - 1981. V. 66. N1. - P. K59-K62.
3. Belyaev A.E., Venger E.F., Ermolovich I.B., Konakova R.V., Lytvyn P.M., Milenin V.V., Prokopenko I.V., Svechnikov G.S., Soloviev E.A., Fedorenko L.L. Effect of Microwave and Laser Radiation on the Parameters of Semiconductor Structures. - Kiev: Intas, 2002. - 194 p.
4. Mitin V.F. // SPQEO. - 1999. - V.2. - N1. - P. 115-123.
5. Бегишев А.П., Галиев Г.Б., Капаев В.В., Мокеров В.Г. // ФТП. - 1982. - Т.16, вып. 3. - С. 426-431.
6. Atanassova E., Kolyadina E.Yu., Konakova R.V., Matveeva L.A., Mitin V.F., Shynkarenko V.V. // SPQO. - 2008. - V.11. - № 4. - P. 311-318.
7. Gavrilenko V.I., Ignatenkov V.D., Kalandadze T.M et.al. // Thin Sol. Films. - 1976. - V.37. - № 2. - P. 201-206.
8. Евстигнеев А.М., Генцар П.А., Груша С.А. и др. // ФТП. - 1987. - т. 21. - № 6 - С. 1138-1141.

1 EFFECT OF MICROWAVE RADIATION ON THE FEATURES OF STRUCTURAL RELAXATION IN Ge-GaAs HETEROSYSTEMS AND ELECTRONIC PROPERTIES OF Ge FILMS ON SEMI-INSULATING GaAs

E.F. Venger, V.F. Mitin, V.V. Kholevchuk, L.A. Matveeva, E.Yu. Kolyadina, R.V. Konakova
V. Lashkaryov Institute of semiconductor physics, 45, pr.Nauki, Kyiv, 03028, Ukraine, e-mail: matveeva@isp.kiev.ua, konakova@isp.kiev.ua

We investigated the effect of microwave radiation on the electronic and mechanical parameters of the Ge-GaAs heterosystems with Ge layer of different thicknesses. From the results of measurements of electroreflectance spectra, Auger concentration depth profiles and radius of curvature of the Ge-GaAs heterosystem studied, it was determined that the electronic parameters of the interface become better in the course of microwave radiation. It should be noted that the structural-impurity ordering proceeds more intensely in thin films as compared with thick ones.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ АЗОТИРОВАНИЕ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ В ПЛАЗМЕ НЕСАМОСТОЯТЕЛЬНОГО ДУГОВОГО РАЗРЯДА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

Д.С. Вершинин¹⁾, Т.Н. Вершинина¹⁾, Ю.Р. Колобов¹⁾, М.Ю. Смолякова¹⁾, О.А. Дручинина²⁾

¹⁾ Научно-образовательный и инновационный центр «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» БелГУ, 308034, Россия, г. Белгород, ул. Королева, 2а, тел/факс. +7(4722)585-406, e-mail Vershinin@bsu.edu.ru

²⁾ Центр коллективного пользования научным оборудованием БелГУ. «Диагностика структуры и свойств наноматериалов», 308034, Россия, г. Белгород, ул. Королева, 2а, тел. +7(4722)585-415, e-mail Druchinina@bsu.edu.ru

Представлены результаты экспериментов по низкотемпературному азотированию титана и его сплавов в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления. Образцы, изготовленные из технического чистого титана ВТ1-0 и его сплавов ВТ6 и ВТ16, были исследованы методами оптической и растровой электронной микроскопии, а также были проведены измерения микротвёрдости на поверхности. Установлено, что азотирование титана и его сплавов в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления позволяет понизить температуру азотирования до ~420°С. При этом микротвёрдость на поверхности повышается в 1.5-2 раза по сравнению с исходной. На поверхности азотированных образцов обнаружено формирование структур с характерными размерами частиц от 20 до 100 нм.

Введение

В настоящее время титановые сплавы занимают важное место среди современных конструкционных материалов, т.к. они обладают уникальным сочетанием механических, физических и технологических свойств. Благодаря высокой удельной прочности, низкой плотности, высокой коррозионной стойкости и жаропрочности титановые сплавы нашли широкое применение в авиационной и космической технике, медицине (медицинские имплантаты различного назначения), автомобилестроении и т.д. Однако более широкое использование титановых сплавов сдерживается из-за их неудовлетворительных триботехнических характеристик.

Повысить технические характеристики поверхности титана и его сплавов можно несколькими способами. Например, использованием различных методов модификации поверхности - нанесение функциональных покрытий, ионное азотирование [1-3], микродуговое оксидирование и т.д. С другой стороны, в настоящее время эффективно развиваются методы интенсивной пластической деформации (ИПД), с помощью которых во всём объёме материала создаётся нано- или субмикроструктурное (СМК) состояние. В результате такого вида обработки происходит повышение прочности и пластичности материала [4]. Комбинация методов ИПД с последующей модификацией поверхности, например азотированием, должна дать существенно лучший результат по сравнению с традиционными методами улучшения служебных характеристик материалов и изделий. Использование традиционного газового или ионного азотирования в плазме тлеющего разряда в данном случае как известно необходимо проводить при температурах 800-900°С [1], либо при 550°С (низкотемпературное) [2].

Проблему понижения температуры азотирования титана и его сплавов, находящихся в нано- и/или СМК состоянии можно решить путём азотирования данных материалов в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления [5]. Рабочие давления в таком разряде на поря-

док величины меньше рабочих давлений при азотировании в плазме тлеющего разряда, соответственно остаточное давление кислорода также ниже. Поэтому в качестве плазмообразующего газа можно использовать технически чистый азот. Также в качестве плазмообразующей среды можно использовать газовые смеси типа азот-инертный газ (например, азот-аргон) в различном процентном соотношении компонентов. Дополнительным преимуществом являются высокие значения разрядного тока (и как следствие, плотности тока на поверхность изделия).

Таким образом, в данной работе представлены результаты экспериментов по низкотемпературному азотированию (~420°С) титана и его сплавов в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления.

Материал и методика экспериментов

В качестве материала для исследований был выбран технически чистый титан (марки ВТ1-0) в состоянии поставки, а также титановые сплавы ВТ6 в состоянии поставки и с предварительно сформированной СМК структурой, ВТ16 в состоянии поставки, с предварительно сформированной СМК структурой и после закалки от 880°С. Образцы для исследований размерами 25x15x2 мм вырезали из объёмной заготовки с помощью электроэрозионной резки. Затем образцы шлифовали и полировали. Перед загрузкой в вакуумную камеру образцы промывались в ультразвуковой ванне сначала в бензине, затем в ацетоне.

Азотирование проводилось в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления. Для генерации плазмы был выбран плазмогенератор «ПИНК» [5], на основе несамостоятельного дугового разряда с полым катодом, который способен создавать однородную газоразрядную плазму в вакуумных объёмах до ~0.3 м³ с концентрацией $n_e = 10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-3}$. В камеру, предварительно откаченную диффузионным насосом до давления $2 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$, через катодные полости плазмогенераторов подается рабочий газ (Ar, N₂). После подачи рабочего газа и установления в

камере давления $p = 0.9 \pm 1$ Па включаются накалы комбинированных катодов и подается напряжение ~ 70 В на разрядный промежуток, в результате чего происходит зажигание диффузной дуги низкого давления с накаливаемым катодом. Такой разряд эффективно генерирует низкотемпературную стационарную газоразрядную плазму без катодного пятна. Процесс обработки материалов в такой плазме может продолжаться от нескольких минут до десятков часов. На Рис. 1 показано положение ключей в режиме азотирования с отрицательным смещением. При смене положений ключей на схеме, клемма положительного потенциала дополнительного источника тока оказывается замкнутой на оснастку с образцами, а отрицательная – на катоды плазмодгенераторов. В этом режиме оснастка становится анодом, и электроны разряда эффективно нагревают её. Попеременным чередованием режимов реализовывался процесс азотирования.

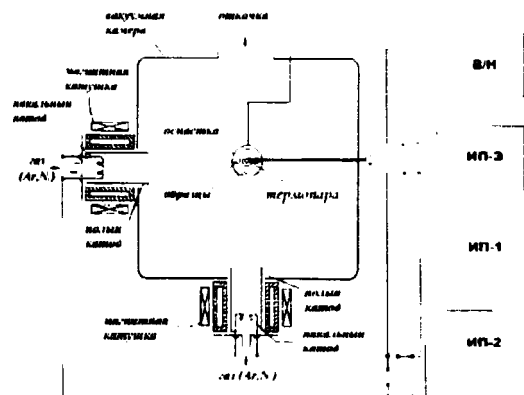


Рис.1. Схема экспериментов по сравнению эффективности азотирования в плазме дугового разряда в ионном и эллионном режимах. В/Н – блок подачи отрицательного напряжения смещения на образцы. ИП-Э – источник питания электронного режима. ИП-1, ИП-2 – источники питания разрядов плазмодгенераторов.

В качестве плазмообразующей смеси использовалась смесь газов аргон-азот в процентном соотношении (5:95, 12,5:87,5, 25:75). Азотирование выполнялось при температуре $\sim 420^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, затем образцы остывали в вакууме до комнатной температуры.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Измерения микротвёрдости на поверхности, выполненные с помощью автоматического микротвердомера DM-8B (Affri) при нагрузке 0.01Н, показали, что увеличение концентрации аргона в плазмообразующей смеси приводит к росту поверхностной микротвёрдости (см. Таблицу 1). Причём наибольший прирост микротвёрдости показали образцы из материалов, подвергнутых предварительной термообработке и ИПД. Например, после азотирования на смеси 25%Ar-75%N₂ поверхностная микротвёрдость для VT6(СМК) и VT16(СМК) увеличилась на 72% и 86%, а для VT16 в закалённом состоянии микротвёрдость повысилась в 2 раза по сравнению с исходной.

Таблица 1. Значения микротвёрдости на поверхности титановых сплавов до и после низкотемпературного азотирования на следующих смесях газов: А – 5%Ar:95%N₂, Б – 12.5%Ar:87.5%N₂, В – 25%Ar:75%N₂.

Вид обработки	Микротвёрдость, ГПа					
	VT1-0	VT6	VT6 (СМК)	VT16	VT16 (СМК)	VT16 (закалка)
Исходный	2.4	2.9	5.8	5.5	5.1	4.2
А	3.4	3.1	7.1	6.6	8.6	8.5
Б	3.7	3.7	7.8	7.2	8.8	8
В	4.3	4	8.1	7.7	9.5	8.6

Исследования поверхности образцов, проведенные с использованием растрового электронного микроскопа Quanta 600 FEG, выявили следующее. На поверхности образцов, после азоти-

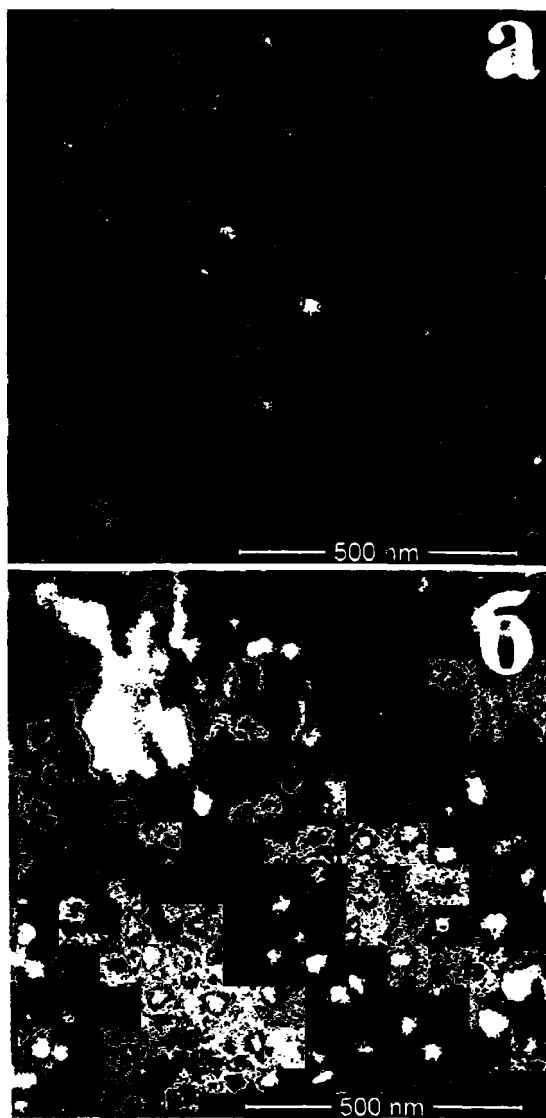


Рис.2. Изображения поверхности титановых сплавов после азотирования в смеси 5%Ar:95%N₂, полученные с использованием растрового электронного микроскопа: а – VT1-0. б – VT6 (СМК).

рования происходит формирование частиц (предположительно TiN) с характерными размерами от 20 до 100 нм (Рис.2). Для разных сплавов средние размеры частиц различны. С увеличением концентрации аргона размер частиц увеличивается (Рис.3).

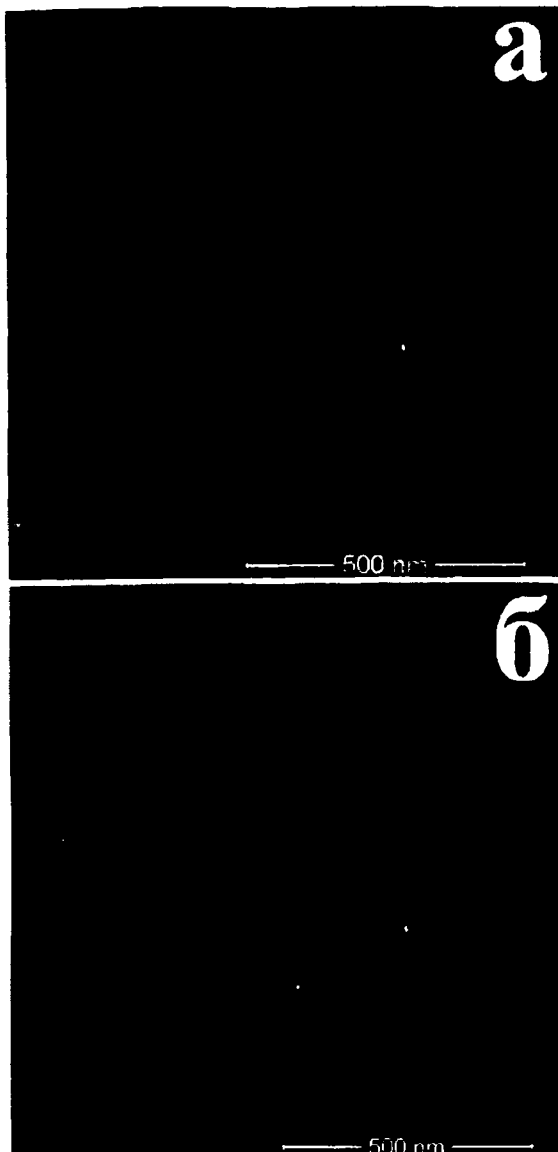


Рис.3. Изображения поверхности титановых сплавов после азотирования в смеси 25%Ar:75%N₂, полученные с использованием растрового электронного микроскопа: а – VT1-0, б – VT6 (СМК).

Исследования, выполненные методом рентгеноструктурного анализа, наличие нитрида титана (TiN) на поверхности образцов не выявили. В то же время, поверхность образцов после азотирования имеет жёлтый цвет, характерный для монокристалла титана, т.е. на поверхности образцов при азотировании сформировался рентгенопрозрачный слой нитрида титана. Помимо этого, рентгеноструктурный анализ показал, наличие α -фазы, соответствующей твёрдому раствору азота в титане.

Заключение

Таким образом, показана принципиальная возможность азотирования титана и его сплавов при температуре ~420°C. Установлено, что азотирование в течение 1 часа при данной температуре в газовой смеси аргон-азот различного процентного содержания приводит к повышению поверхностной микротвёрдости в 1.5-2 раза по сравнению с исходной. Выявлено формирование на поверхности образцов частиц (предположительно TiN) с характерными размерами от 20 до 100 нм. Методом рентгеноструктурного анализа выявить слой TiN не удалось.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 02.523.11.3007 с использованием аналитического оборудования ЦКП БелГУ.

Список литературы

1. Арзамасов Б.Н., Братухин А.Г., Елисеев Ю.С., Панайоти Т.А. Ионная химико-термическая обработка сплавов. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1999. – 400 с.;
2. Ильин А.А., Скворцова С.В., Лукина Е.А., Карпов В.Н., Поляков О.А. // *Металлы*. – 2005. – 2. – С.38.;
3. Akhmadeev Yu.H., Ivanov Yu.F., Koval N.N., Lopatin I.V., Schanin P.M.. // *Изв. вузов. Физика*. – 2006. – 8. Приложение. – С. 288.;
4. Колобов Ю.Р., Кашин О.А., Дударев Е.Ф., Валиев Р.З., Столяров В.В., Сагымбаев Е.Е. // *Перспективные материалы*. – 2001. – 6. – С.55.;
5. Ахмадеев Ю.Х., Кошкин К.А., Шнайдер А.В., Вершинин Д.С., Вершинина Т.Н., Дручинина О.А., Колобов Ю.Р. // *Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов (Том I): Сборник докладов IX Международного научно-технического конгресса термистов и металловедов*. – Харьков, 2008. – С.192.

LOW TEMPERATURE NITRIDING OF TITANIUM AND IT ALLOYS IN PLASMA OF LOW-PRESSURE NON-SELFSUSTAINED ARC DISCHARGE

Danil Vershinin¹⁾, Tatyana Vershinina¹⁾, Yury Kolobov¹⁾, Marina Smolyakova¹⁾, Oksana Druchinina²⁾

¹⁾ Scientific-educational and innovation centre "Nanostructured materials and nanotechnologies" of BSU, 308034, Russia, Belgorod, Koroleva St., 2a, tel./fax +7 (4722) 585-406, e-mail: Vershinin@bsu.edu.ru
²⁾ Joint-usage centre "Diagnostic of structure and properties of nanomaterials" of BSU, 308034, Russia, Belgorod, Koroleva St., 2a, tel. +7 (4722) 585-415, e-mail: Druchinina@bsu.edu.ru

The results of low-temperature nitriding of titanium and its alloys in plasma of low pressure non-self-sustained arc discharge are presented. Samples prepared from technically pure titanium VT1-0 and its alloys VT6 (Ti-6Al-4V) and VT16 (Ti-3Al-4.5V-5.0Mo) were investigated by methods of optic and scanning electron microscopy. Also measurements of surface microhardness and x-ray diffraction analysis before and after treatment were done. It is found that nitriding of titanium and its alloys in plasma of low pressure non-self-sustained arc discharge allow reducing nitriding temperature up to ~420°C. The same time surface microhardness increases 1.5-2 comparing with initial microhardness. Formation on the surface of nitrated samples of structures with characteristic dimensions from 20 to 100 nm was found by scanning electron microscopy method. It is suggested that these structures are titanium nitride (TiN). With increasing of part of argon in gaseous mixture the dimensions of structures increases.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ДВУХИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Е.С. Воропай, К.Ф. Ермалицкая

Белорусский государственный университет, 220030, пр. Независимости, 4, Минск, 209-55-56, voropav@bsu.by, ermalitskaya@biz.by

Исследованы процессы модификации поверхности многокомпонентных латунных сплавов под воздействием двухимпульсного лазерного излучения наносекундной длительности. Показано, что управлять параметрами плазмохимического процесса и эрозией поверхности сплавов ЛС можно изменяя как плотность падающей энергии лазерного излучения, так и время задержки прихода второго сдвоенного лазерного импульса. Установлено что процессы взаимодействия излучения с поверхностью сплава существенно зависят от метода изменения падающей плотности мощности одиночного импульса. Изменение плотности мощности излучения осуществлялось путем изменения энергии лазерного импульса и расфокусировки лазерного луча относительно поверхности обрабатываемого образца.

Введение

После создания мощных лазеров начались интенсивные исследования круга явлений, сопровождающих взаимодействие излучения таких лазеров с разнообразными твердыми мишенями, плоскими поверхностями. В процессе этих исследований было обнаружено интересное пороговое явление – возникновение вблизи поверхности тела, облучаемой сфокусированным лазерным излучением, плазмы. Было установлено, что у поверхностей твердых тел интенсивность лазерного излучения, необходимая для образования плазмы, снижается на два-три порядка. Аналогичное, и даже более сильное, снижение порога оптического пробоя газа лазерным излучением наблюдается при наличии в нем взвешенных пылевидных частиц аэрозоля.

Плазма радикально меняет характер взаимодействия излучения с веществом. С одной стороны, она сама частично или полностью поглощает лазерное излучение и тем самым изменяет его долю, попадающую на поверхность, с другой стороны, плазма начинает передавать телу энергию и играть как бы роль ее нелинейного преобразователя энергии.

Состав пара и ионной компоненты плазмы может существенно отличаться от элементного состава образца из-за неодинаковой степени поступления их с поверхности. Эти различия могут возникать на стадиях плавления, кипения, образования капель, диффузии в жидкой фазе и т.д. Использование сдвоенных лазерных импульсов излучения для обработки поверхности приводит к дополнительным возможностям прикладного использования энергии лазерного излучения. Одной из таких потенциальных возможностей является возможность модификации поверхности сплавов, содержащих легкоплавкие и легколетучие элементы, без образования видимых признаков эрозии. По-видимому, это может быть актуально при обработке тонких фольг на глубину всего образца. Очень важно в этой связи знать степень влияния эрозии поверхности образцов на ее состав.

Основная часть

Латуни представляют собой двойные или многокомпонентные медные сплавы, в которых цинк является основным легирующим компонентом.

Цинк способен растворяться в меди в твердом состоянии до 39 %. Для улучшения обработки резанием (точение, сверление и пр.) в некоторые двойные латуни вводят свинец (ЛС59-1). Он не растворяется в меди и в структуре распределен в виде отдельных включений. При обработке резанием латуни, в структуре которой имеются мелкие равномерно распределенные включения свинца, получается сыпучая, а не витая стружка. Это не только облегчает процесс обработки резанием, но и позволяет получать чистую без заусенцев отработанную поверхность.

Объектом исследования являлись стандартные образцы латуни ЛС59 №150-160, содержание меди в которых находится в пределах 58-72 %, цинка – 22-38 %, свинца – 0,5-2,5 %.

Многие вопросы, возникающие при создании оптимальных условий для проведения исследований эрозии и модификации поверхности сплавов и одновременного экспресс-анализа удаляемых и остающихся элементов с поверхности могут быть эффективно решены при использовании лазерного многоканального атомно-эмиссионного спектрометра LSS-1 (производство СП «ЛОТИС ТИИ», Беларусь, г. Минск). Спектрометр включает в себя в качестве источника возбуждения плазмы двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Источником испарения вещества образца и возбуждения спектра служит Nd:YAG лазер с длиной волны излучения 1064 нм и частотой следования импульсов 10 Гц. Длительность лазерных импульсов составляет 15 нс, энергия импульсов изменяется от 10 до 100 мДж, межимпульсный интервал между сдвоенными импульсами – от 0 до 100 мкс с шагом 1 мкс. Нулевой межимпульсный интервал соответствует одновременному воздействию на поверхность двух лазерных импульсов, что можно рассматривать как одиночный импульс, мощность которого равна суммарной мощности сдвоенных импульсов.

Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при нормальном давлении. Свечение плазмы собиралось с помощью аналогичного конденсора на передние поверхности двух кварцевых волокон диаметром 200 мкм и направлялось на входные щели двух спектрометров типа SDH-

1. Регистрация спектра проводилась с помощью ПЗС-линеек TCD 1304 AP (3648 пикселей). Запуск системы регистрации спектра осуществлялась синхронно с приходом второго импульса.

Как видно из приведенных возможностей спектрометра управлять параметрами плазмохимического процесса и эрозией поверхности свинец содержащих латунных сплавов можно, изменяя как плотность падающей энергии лазерного излучения, так и время задержки прихода второго сдвоенного лазерного импульса. Установлено, что процессы взаимодействия излучения с поверхностью сплава существенно зависят от метода изменения падающей плотности мощности одиночного импульса. Так при изменении плотности мощности падающего излучения ($\lambda=1,064$ нм, длительность одиночного импульса 15 нс) изменением энергии излучения 20-80 мДж скорость испарения свинца постепенно возрастает, в то время как при изменении пятна фокусировки наблюдается периодичность, зависящая от энергии падающего излучения.

В ходе эксперимента исследовалось изменение отношения интенсивностей спектральных линий меди к цинку зависимости от энергии лазерного импульса и межимпульсного интервала (рис. 1). Для сравнения пунктирной линией обозначено отношение концентраций Cu и Zn в исходном образце. При энергии лазерного импульса 15 мДж в лазерной плазме содержится почти в 2 раза больше цинка, чем меди. Это означает, что в поверхностном слое латуни значительно снижается содержание цинка. Приведенные данные свидетельствуют о том, что параметры лазерного импульса оказывают сильное влияние на поступление компонентов латуни в эрозионную плазму. Однозначное соответствие между концентрацией меди и цинка в облучаемом образце и их содержанием в плазме имеет место при одновременном воздействии на образец двух лазерных импульсов с энергией 30 мДж.

При энергии лазерного импульса 45 мДж ($\Delta t=0$ мкс) в плазму поступает преимущественно медь, что приводит к формированию на поверхности латуни слоя с повышенным содержанием цинка.

Наблюдающиеся различия между содержанием компонентов латуни в массивном образце, эрозионной плазме и облученном лазером поверхностном слое обусловлены различиями физических свойств (температура плавления, теплопроводность, теплоемкость и других) меди и цинка.

Различия в концентрациях меди и цинка в эрозионной плазме вызваны не изменениями в содержании этих элементов в поверхностном слое, а, по-видимому, физико-химическими процессами в плазме. Одновременное воздействие двух мощных лазерных импульсов стимулирует окислительные реакции и образование многоатомных фрактальных структур [5]. Это, в свою очередь приводит к увеличению коэффициента поглощения излучения лазера на поздних стадиях импульса. Поэтому значительная доля излучения лазера на испарение многоатомных комплексов и оксидов, а не на модификацию поверхности.

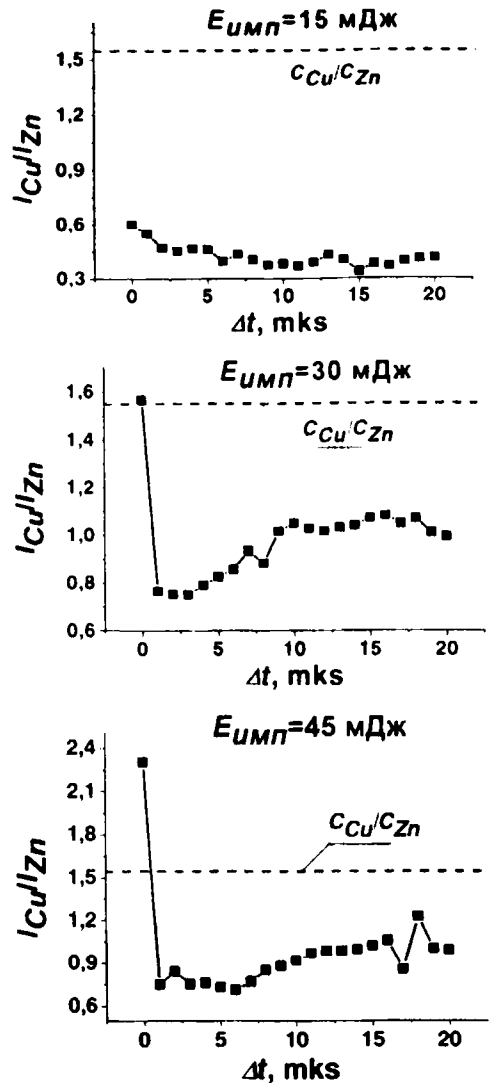


Рис. 1. Зависимость отношения интенсивностей спектральных линий меди к цинку от межимпульсного интервала и энергии лазерного импульса

Воздействие на поверхность сдвоенных лазерных импульсов с микросекундным интервалом позволяет сформировать однородный поверхностный слой, глубина которого определяется числом импульсов в точку. Дальнейшее увеличение межимпульсного интервала приводит к формированию неоднородного поверхностного слоя: содержание цинка снижается с глубиной.

Изменять состав, структуру и толщину модифицированного покрытия на поверхности латуни можно путем уменьшения плотности потока излучения q на поверхности образца.

При проведении исследований q путем увеличения расстояния f от точки фокусировки лазерного излучения до поверхности образца. Зависимость интенсивностей спектральных линий меди, цинка и свинца от расстояния f приведена на рис. 2.

При расфокусировке лазерного излучения от 0 до 10 мм, плотность потока излучения падает на 2 порядка, глубина проникновения мощного оптического излучения уменьшается в 50 раз.

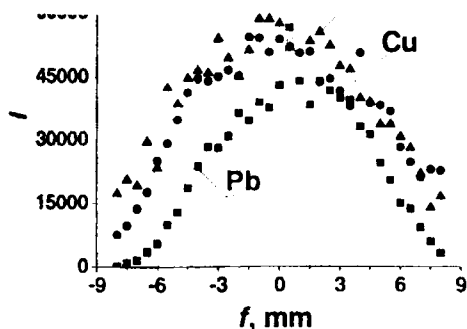


Рис. 2. Зависимость интенсивности спектральных линий меди, цинка и свинца от расстояния от точки фокусировки лазерного луча до поверхности латуни

Полученные результаты можно объяснить на качественном уровне следующим образом. Вблизи поверхности сплавов, содержащих в качестве компонентов легкоплавкие металлы, имеющие относительно низкие температуры кипения (Pb, Zn) пробой эрозионного факела металлических атомарных паров происходит при небольшом превышении интенсивности лазерного излучения значением, необходимым для образования факела. В первом эксперименте при изменении пятна площади фокусировки количество микродефектов, к которым можно отнести и микрокристаллы зародышей меди с цинком окруженные свинцом, изменяется. При начальном пятне размером примерно 50 мкм количество таких, присущих многокомпонентным латуням, микродефектов, невелико. При увеличении пятна фокусировки в область облучения попадает все увеличивающееся число микродефектов и порог пробоя воздуха у поверхности образца значительно понижается. При использовании режима двоек импульсов на

первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, образовавшихся при первом импульсе, вторым импульсом излучения.

Заключение

В ходе работы были исследованы процессы поступления меди, цинка и свинца из латунных сплавов в эрозионную плазму, возбуждаемую одиночными лазерными двоек импульсами. Таким образом, использование двоек лазерных импульсов позволяет изменять концентрацию элементов в приповерхностном слое латунных сплавов. Возможность варьирования параметров излучения, таких как энергия импульсов и межимпульсный интервал, дает возможность управлять процессами формирования модифицированного слоя. Причем, существует возможность формировать покрытие, как с повышенным содержанием меди, так и с высокой концентрацией цинка. Изменение плотности потока излучения лазерных импульсов на поверхности латуни путем расфокусировки лазерного луча позволяет изменять концентрацию свинца в покрытии и толщину модифицированного слоя.

Литература

1. В.П. Вейко. Лазерная микрообработка. Спб.: ИТМО. – 2005. 110 с.
2. Bogaerts A., Chen Z. et al// Spectrochimica Acta Part B. – 2003. – 58. – С. 1867.
3. А.И. Борискин, В.М. Еременко и др. ЖТФ. – 2004. – 74, вып. 6. – С. 109.
4. Воропай Е.С., Ермалицкая К.Ф.// Вестник БГУ. – 2008. – Сер. 1. №3. – С.31.
5. Н.Е. Каск, С.В. Мичурин, Г.М. Федоров, Кв. электроника. – 2003. – 33, № 1. – С.57.

THE SURFACE MODIFICATION OF MULTICOMPONENTIAL ALLOYS SUBJECTED TO THE EFFECT OF DOUBLE LASER PULSES

Y.S. Voropay, K.F. Ermalitskaya

Belarusian State University, 220030, pr. Nezavisimosti, 4, Minsk, Belarus, tel. +375-17-209-55-56
voropay@bsu.by, ermalitskaya@biz.by

With the use of atomic-emission multichannel spectrometry method the formation of erosion plasma upon the effect of high-power double laser pulses on the surface of the brass alloys (BA) is experimentally studied. It is demonstrated that parameters of the plasmochemical process and surface erosion of LS may be controlled by changes in the power density of incident laser radiation and in the delay time of the second double laser pulse arrival. It is established that the interactions between the radiation and alloy surface are greatly dependent on the method used to change the incident power density of a single pulse. When the power density of incident radiation is changed by variations in the pumping energy (radiant energy 20-80 mJ), the rate of lead evaporation is progressively increased. And with a change in the focal spot one can observe the periodicity that is dependent on the energy of incident radiation. In the mode of double laser pulses (with a delay between the pulses ranging from 0 to 100 μs) a character of the plasma and surface formation becomes still more complex. The findings are substantiated, and possible causes responsible for such a formation character are given.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ФЕМТОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

Е.В. Голосов¹, А.А. Ионин², Ю.Р. Колобов¹, С.И. Кудряшов², А.Е. Лигачев³, Л.В. Селезнев²
Д.В. Сеницын², Ю.Н. Новоселов²

¹ Белгородский государственный университет, Белгород, Россия

² Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

³ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

На поверхности титана с помощью линейно поляризованного импульсного фемтосекундного лазерного излучения с различной поверхностной плотностью энергии сформирован рельеф, состоящий из чередующихся впадин и выступов. С использованием растровой электронной микроскопии высокого разрешения исследована его структура.

Введение

Для модификации поверхности конструкционных материалов (термообработка и легирование приповерхностного слоя, изменение топографии поверхности обрабатываемого материала) может быть применено импульсное лазерное излучение фемтосекундной длительности. Применение такого физико-химического воздействия позволит получать материалы, свойства которых, например, на достаточно малом участке поверхности, могут существенно отличаться друг от друга. В настоящей работе представлены результаты экспериментов по обработке металлической (титановой) поверхности различным числом импульсов лазерного излучения фемтосекундной длительности.

Методика эксперимента

Облучение проводили с помощью титан-сапфирового лазера (длина волны 744 нм, ширина полосы генерации на полувысоте около 20 нм, ИК импульсами длительностью около 120 фс (на полувысоте) и энергией до 8 мДж), излучение которого подфокусировалось в пятно диаметром 0.5 мм на поверхность цилиндрической мишени (диаметр 8 мм, толщина 4 мм) из химически чистого, многократно отожженного и механически полированного (rms ~50 нм) титана марки BT1-0 со средним размером зерна 0,25 мкм (титан изготовлен в Центре наноструктурных материалов и нанотехнологий БелГУ). Лазерный луч сканировал поверхность титановой мишени, расположенной на трехмерной моторизованной подставке с компьютерным управлением при различных скоростях ее движения (0.6 - 20 мкм/с) при небольших энергиях лазерного излучения (< 0.5 мДж, пиковая мощность $W < 4$ ГВт), чтобы избежать заметной деградации распределения плотности энергии на поверхности мишени, связанной с самофокусировкой в воздухе (критическая мощность самофокусировки $W_{cr} \sim 3$ ГВт) и сопутствующими ей эффектами хроматической эмиссии, филаментации и рассеяния на плазме. Топографию поверхности исследовали с помощью РЭМ высокого разрешения (микроскоп Quanta FEG).

Результаты экспериментов и их обсуждение

При плотностях энергии $F \sim 40$ мДж/см² и числе импульсов $N = 500$ на поверхности титана формируются квазипериодические (средний период $D \sim 0.4$ мкм), узкие бороздки, состоящие из чередующихся впадин и выступов ориентированных перпендикулярно поляризации лазерного излучения (Рис.1а). На поверхности бороздок видны белые хлопья (очевидно, это продукты абляции), перекрывающие ряд бороздок. С ростом числа импульсов на порядок и практически такой же энергии в импульсе на облученной поверхности появляются и поперечные полосы (рис.1б). Присутствие поперечных и продольных бороздок хорошо видно на поверхности отдельных зерен, после воздействия лазерного излучения с энергией и числом импульсов (рис.1в). Правда, размер зерна увеличился почти в 40-50 раз, что, скорее всего, связано с перекристаллизацией титана через жидкую фазу в процессе облучения. Также можно отметить присутствие капельной фазы на вершинах бороздок и между ними (рис.1г).

В результате облучения титана под слоем воды на его поверхности образуются ультрамелкие частицы (рис.2а) кубической формы со стороной куба ~ 2 мкм (рис.2б) в свою очередь состоящие из пластинок правильной формы (рис.2в). К сожалению, элементный состав и кристаллографическую структуру данных частиц из-за их малого количества определить не удалось. Учитывая неравновесность условий образования данных частиц (высокие температура и давление в области взаимодействия лазерного луча с титаном, приводящие к абляции в жидкости, время воздействия в десятки фемтосекунд и ряд других факторов) и не знание элементного состава частиц, очень трудно прогнозировать механизм зарождения и роста данных частиц.

Заключение

Установлено, что в результате воздействия импульсного лазерного излучения фемтосекундной длительности на титан на воздухе и покрытого слоем воды, на его поверхности образуются периодические наноразмерные бороздки и ультрамелкие частицы формой близкой к кубической.

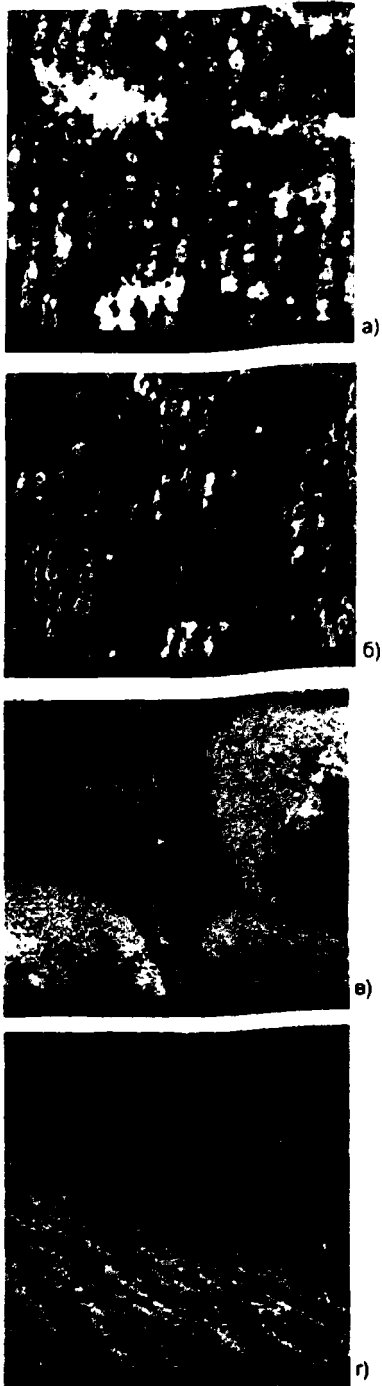


Рис.1. Структура поверхности титана после её облучения с энергией 25 мДж/см² (500 имп.) (а), 34 мДж/см² (500 имп.) (б), 300 мДж/см² (500 имп.) (в, г).



Рис.2. Ультрамелкие частицы, образующиеся под слоем воды на поверхности титана в результате воздействия лазерного излучения фемтосекундной длительности

MODIFICATION A SURFACE OF THE TI BY PULSE LASER RADIATION FEMTOSECOND DURATION

E.V. Golosov¹, A.A. Ionin², J.R. Kolobov¹, S.I. Kudryashov², A.E. Ligachyov³, L.V. Seleznev²,
D.V. Sinitsyn², J.N. Novoselov²

¹ Belgorod state university, Belgorod, Russia

² Physical institute by P.N. Lebedev of the Russian Academy of Science, Moscow, Russia

³ Institute of the general physics by A.M. Prokhorov of the Russian Academy of Science, Moscow, Russia

On a surface of the titan by means of linearly polarized pulse femtosecond laser radiation with various superficial density of energy the relief consisting of alternating hollows and ledges is generated. With use of SEM- microscopy of the high resolution its structure is investigated.

МОРФОЛОГИЯ И УПРОЧНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ АЛ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИОНОВ КСЕНОНА ВЫСОКОЙ ЭНЕРГИИ

М.В. Гольцев¹), В.П. Гольцев²), А. Гофман³), Л.М. Малашенко²), Л.В. Баран²)

¹Белорусский государственный медицинский университет, Беларусь, 220116, г. Минск, пр. Дзержинского, 83, тел. (017)2719629, e-mail: mgoltsev@mail.ru

²Белорусский государственный университет, Беларусь, 220050, г. Минск, пр. Независимости, 4, тел. (017)2095134

³Объединенный институт ядерных исследований, Россия, 141980, г. Дубна, Московская обл., тел. (496)2164741

Используя методы рентгеноструктурного анализа (РСА) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), а также тесты на микротвердость, исследовано влияние облучения ионами ксенона высокой энергии (124 МэВ) на морфологию и упрочнение алюминия. Обнаружено, что увеличение дозы облучения приводит к росту параметра элементарной ячейки, появлению напряжений II рода, измельчению блочной структуры и упрочнению металла.

Введение

Алюминий и его сплавы обладают рядом положительных свойств, к которым можно отнести низкую плотность, высокие пластичность и вязкость, а также электро- и теплопроводность. К числу недостатков алюминия следует отнести низкую твердость и износостойкость. Одним из путей повышения твердости поверхности алюминия, что во многом определяет его износостойкость, является обработка ее ионами ⁴⁰Ar, глубина модификации которой прямо связана с энергией ионов [1].

Расширение спектра используемых при облучении ионов дает возможность установить особенности радиационного повреждения поверхности и разработать пути направленного изменения физико-механических свойств алюминия. С учетом сказанного, в качестве имплантируемых ионов выбран ¹³⁶Xe с энергией 124 МэВ.

Материалы и методы эксперимента

Объектом исследования являлся алюминий (99,98 вес%), подвергнутый отжигу при температуре 575 К. Имплантация ионов ксенона с энергией 124 МэВ дозой $1 \cdot 10^{13} \dots 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ при температуре $\sim 300 \text{ К}$ проводилась на ускорительном комплексе тяжелых ионов в лаборатории ядерных реакций им. Г. И. Флерова ОИЯИ, работающих на принципе электронного циклотронного резонанса. Характеристики имплантации ионов ¹³⁶Xe, согласно оценкам, выполненным с использованием программы STRIM составляли: проективный пробег $R_p = 12 \text{ мкм}$, сечение повреждения $\sigma_d \sim 0,33 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, дозы повреждения $\sim 10^5 \dots 10^3 \text{ с.н.а.}$ Плотность потока ионов составляла $10^{12} \text{ ион/см}^2 \cdot \text{с}$, неоднородность интенсивности ионного пучка не превышала 5 %.

Структурно-морфологические исследования проводились с использованием дифрактометра ДРОН-3.0 в медном K α -излучении и атомно-силового микроскопа типа NT-206.

Упрочнение алюминия при имплантации оценивали по изменению микротвердости с применением микротвердомера ПМТ-3 с индентером Виккерса при нагрузках на индентер 0,1...1,0 Н.

Результаты эксперимента

Известно, что в процессе облучения металлов ионами высоких энергий происходит изменение тонкой структуры, под которой обычно понимаются микроискажения кристаллической решетки (напряжения II рода) и размера областей когерентного рассеяния (блоки мозаики). Для исследования этих эффектов радиационного повреждения целесообразно использовать рентгеноструктурный анализ с оценкой физического уширения дифракционных линий (111) и (311) методом аппроксимации [2]. Анализ исходного (отожженного) и облученных образцов алюминия показал, что дифрактограммы содержат достаточно отчетливые линии (111), (200), (220) и (311) при дозе $10^{13} \dots 10^{14} \text{ ион/см}^2$. При дозе $\sim 10^{15} \text{ ион/см}^2$ линия (311) размывается и оценивать физическое уширение с ее использованием не представляется возможным. Таким образом, пригодными для аппроксимации остаются линии (111), характеризующие главным образом изменение блочной структуры, и линии (220), характеризующие изменение микронапряжений II рода в процессе облучения (рис. 1).

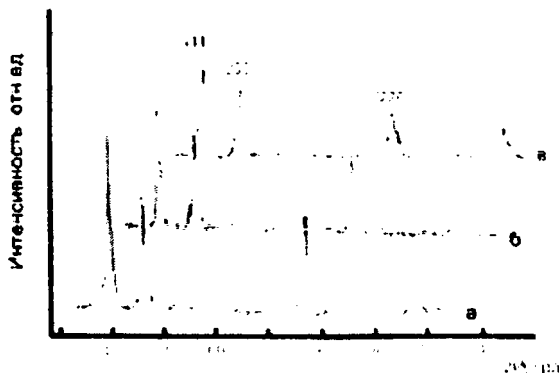


Рис. 1. Рентгенограммы от образцов исходного (а) и облученных дозой (б) – 10^{13} , (в) – 10^{14} ион/см^2 алюминия

Кривые изменения физического уширения β дифракционной линии (111) и линии (220) адекватны кривым изменения параметра решетки a и микротвердости H_d с дозой облучения (рис.2).

Дозовая зависимость микротвердости (рис.2-в) удовлетворительно описывается выражением [3]:

$$\Delta H = \Delta H_0 [1 - \exp(-\alpha\Phi)]^n,$$

где ΔH_0 - предельная величина, к которой стремится прирост микротвердости ΔH при дозах $\Phi > 1/\alpha$;

Для алюминия $n = 1$, $\alpha = 1,0 \cdot 10^{-12}$. $\Delta H_0 = 19,0$.

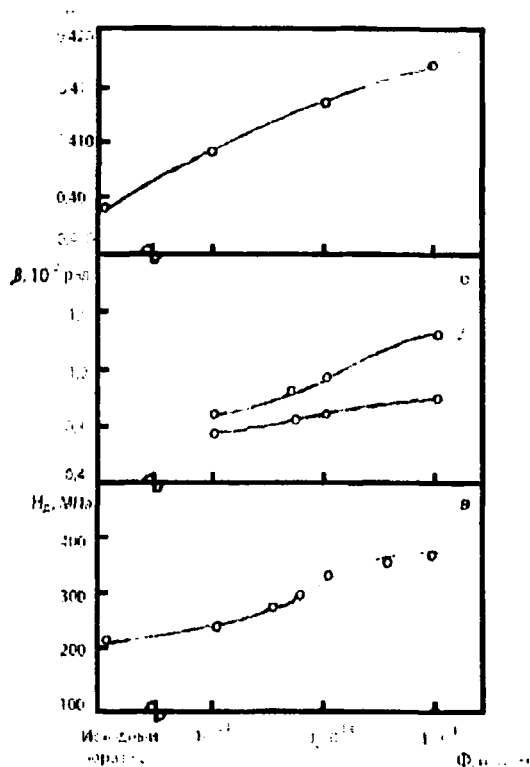


Рис. 2 Зависимость параметра кристаллической решетки a (а), физического уширения $\beta_{(111)}$ (б-1) и $\beta_{(220)}$ (б-2) и микротвердости H_n (в) алюминия от дозы облучения Φ ионами ^{136}Xe с энергией 123 МэВ

Упрочнение алюминия связано, как мы предполагаем, с накоплением радиационных дефектов типа кластеров и взаимодействием подвижных дислокаций с препятствиями в виде кластеров-дефектов, а также границами блоков. Возможно также и твердорастворное упрочнение в результате имплантации инертных газов в Al с образованием твердого раствора вычитания, однако эффект подобного упрочнения невелик [4].

Представляло интерес рассмотреть поверхность алюминия, облученного тяжелыми ионами ксенона, применительно к условиям технологической обработки. Был исследован рельеф поверхности образцов Al, облученных ионами ^{136}Xe энергией 123 МэВ дозой $3 \cdot 10^{13} \dots 3 \cdot 10^{15}$ ион/см².

Образцы Al в исходном состоянии имеют следы механической обработки – многочисленные царапины глубиной до 800 нм. При облучении образцов ионами ксенона наблюдается эффект сглаживания поверхности: уменьшается глубина дефектов и их относительное количество (рис.3).

Установлено, что скорость образования дефектов и интенсивность распыления в результате эрозии весьма велики.

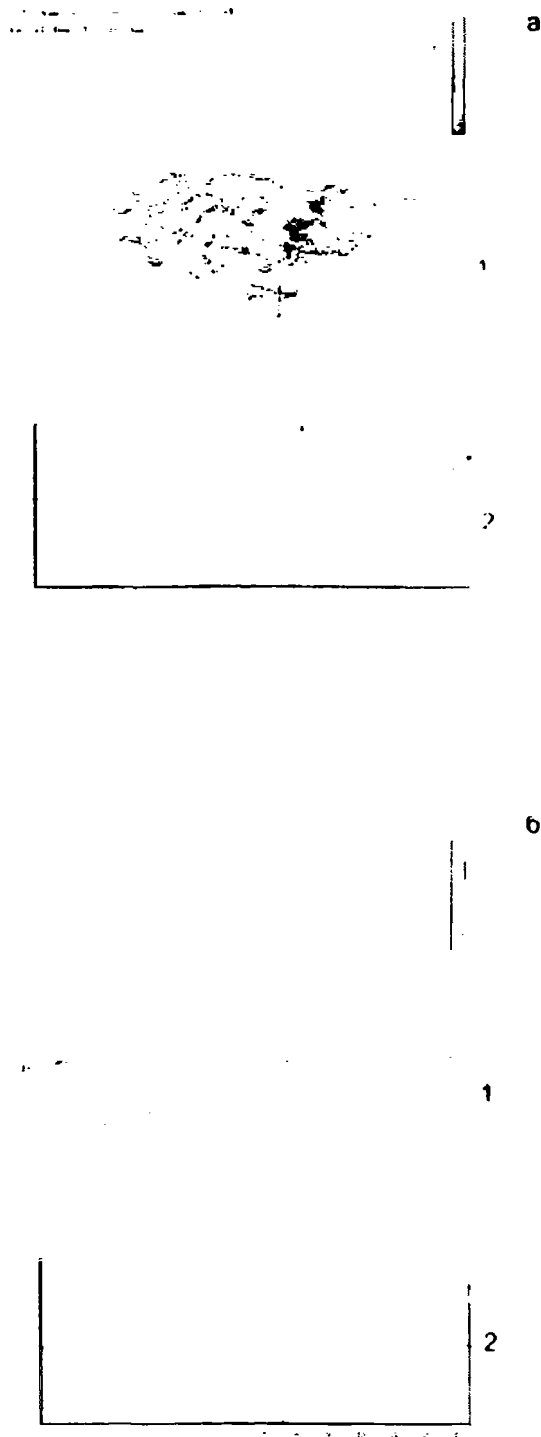


Рис. 3 Рельеф(1) и профиль распределения элементов рельефа(2) образца Al до (а) и после (б) облучения ионами ^{136}Xe

Заключение

Выполненные исследования микротвердости и тонкой структуры алюминия при воздействии ионов ^{136}Xe с энергией 124 МэВ дозой $1 \cdot 10^{13} \dots 1 \cdot 10^{15}$ ион/см².

Упрочнение алюминия по мере увеличения дозы облучения возрастает, что связано с разви-

тием микронапряжений II рода и дроблением блоков мозаики. Характер изменения тонкой структуры, оцененный по физическому уширению β линий (111) и (220), адекватен изменению микротвердости.

Список литературы

1. Гольцев М.В., Гофман А. // Взаимодействие излучений с твердым телом: Материалы IV Международной конференции. – Мн., 2001. – С.251-252

2. Физические методы исследования металлов, т.1, под ред. А.Т. Туманова. – М.: Машиностроение, 1971. – 554 с.

3. Гольцев М.В., Гофман А. Модификация структуры и свойств твердых тел пучками тяжелых ионов высоких энергий. – Мн.: БГМУ, 2006. – 235 с.

4. Герурикен Д.С., Захаров С.М., Мазанко В.Ф. // Радиационная физика твердого тела: Труды XII Международного совещания. – М.: НИИ ПМТ, 2002. – С. 214-219.

MORPHOLOGY AND HARDENING OF Al SURFACE LAYERS AFTER INFLUENCE OF HIGH ENERGY Xe IONS

M.V. Goltsev¹⁾, V.P. Goltsev²⁾, A. Hofman³⁾, L.M. Malashenko²⁾, L.V. Baran²⁾

¹⁾ *Belarusian State Medical University, Dzerzynsky Ave., 83, Minsk, 220116, Belarus, tel. (017)2719629, e-mail: mgoltsev@mail.ru*

²⁾ *Belarusian State University, Nezavisimosti Ave., 4, Minsk, 220050, Belarus, tel. (017)2095134*

³⁾ *United institute of nuclear researches, Russia, 141980, Dubna, The Moscow region, tel. (496)2164741*

The influence of an irradiation by high energy Xe ions (124 MeV) on morphology and hardening of aluminium has been investigated using methods of X-ray structure analysis and atomic-power microscopy as well as microhardness tests. It is found, that the increase of an irradiation dose leads to growth of an unit cell parameter, occurrence of stresses of II type, crushing of block structure and metal hardening.

LP CVD ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК SiGe И ИХ СВОЙСТВА ПОСЛЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ИОНАМИ В⁺ И ОТЖИГА

В.А. Зайков¹, П.И. Гайдук¹, А.Г. Новиков¹, С.Л. Прокопьев¹, С.Ю. Кивеня¹,
О.Ю. Наливайко², Е.Н. Пшеничный²

1. Белгосуниверситет, пр. Независимости 4, 220030, г. Минск, Беларусь,

Тел: +375 17 2789700, E-mail: zaikov@bsu.by

2. НПО «ИНТЕГРАЛ», пл. Казинца 1, 220108 г. Минск, Беларусь,

Тел: +375 17 2788407, E-mail: dzsto3@integral.by

Рассматривается влияние режимов химического осаждения из газовой фазы на структурные оптические и электрофизические свойства тонких слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x \geq 0,85$) на кремниевой подложке. С помощью Фурье-спектроскопии определены коэффициенты пропускания пленок Ge в ИК области оптического спектра. Приведены данные о влиянии отжига на слоевое сопротивление легированных бором структур.

Введение

В настоящее время ведутся активные работы по созданию на кремниевых подложках оптических компонентов, включая источники света, модуляторы и фотоприемники. Применение SiGe сплавов с высоким содержанием Ge позволяет разрабатывать фотоприемники ближнего ИК диапазона, интегрированные в кремниевую технологию. Химическое осаждение из газовой фазы при низком давлении (LP CVD) является высокопроизводительным базовым процессом получения пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ [1].

В данной работе исследуется влияние температуры осаждения на структурные и оптические свойства пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с высоким содержанием Ge ($x \geq 0,85$), полученных методами LP CVD.

Особый интерес вызывает поведение атомов бора в поликристаллических слоях SiGe-сплавов, которые перспективны для формирования базовых областей в гетеропереходах p-Ge/i-Ge/n-Si PIN фотодиодов ближнего ИК диапазона спектра.

Методика эксперимента

Осаждение поликристаллических $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ слоев с высоким содержанием германия ($x > 0,85$) проводилось в изотермической зоне горизонтального реактора пониженного давления с горячими стенками "Изотрон 4-150". Скорость роста $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ слоев определялась давлением и температурой в газовом реакторе. В экспериментах использовались 100%-ный моносилан (SiH_4) и газовая смесь, состоящая из моногермана и водорода ($\text{GeH}_4 - 40\% / \text{H}_2 - 60\%$). Температура осаждения варьировалась в диапазоне от 470 °C до 600 °C. Температурный профиль в изотермической зоне реактора поддерживался с точностью ± 1 °C.

В качестве подложек использовались пластины кремния марки КЭФ-4,5 и КОФ-90 с ориентацией (100). Перед загрузкой в камеру реактора пластины проходили стандартную химическую обработку, включавшую очистку от органических загрязнений и удаление естественного окисла.

Осаждение исходных структур, содержащих слой $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, и Si проводили в 3 этапа. Вначале на кремниевые пластины с использованием 100%-ного моносилана (расход $\div 7,0$ л/ч, давление $\div 24,0$ Па) осаждали подслой Si толщиной 30 нм. Затем, не изменяя температуру реактора, отключали моносилан, подавали газовую смесь

($\text{GeH}_4 / \text{H}_2$; расход $\div 1,0$ л/ч, давление $\div 10,0$ Па) и осаждали основной слой $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Далее наносили верхний слой Si, толщиной 30 нм или 100 нм аналогично процедуре первого этапа осаждения. Температуру осаждения всех слоев в каждом процессе поддерживали на постоянном уровне в течение всего процесса осаждения. Это связано с большой тепловой инерционностью реакционной камеры "Изотрон 4 150". Осаждение проводили при трех значениях температуры в реакторе: 470 °C, 500 °C и 600 °C. При температуре осаждения 470 °C и 500 °C слой Si были аморфными, а при температуре 600 °C - поликристаллическими.

В результате проведения процессов осаждения были сформированы структуры типа: Si-подложка /подслой Si/ переходный слой $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ переменного состава / основной слой $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ / верхний слой Si.

Легирование полученных структур проводилось ионами бора В⁺ с энергией 20 кэВ. Доза легирования равнялась $D = 10^{14}$ ат/см². Концентрационный максимум исходного профиля легирования был локализован на глубине 90-110 нм. Полученные структуры отжигались в атмосфере сухого азота в течение 60 мин в диапазоне температур от 160 до 900 °C.

Исследования структурно-фазового состава образцов проводились методами растровой электронной микроскопии (растровый микроскоп Hitachi S4800), методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в планарной геометрии с использованием микроскопа ЭМ-125 и резерфордского обратного рассеяния (РОР). Измерение спектрального коэффициента пропускания проводили с помощью Фурье-спектрометра "Vertex 70". Измерения электрофизических свойств образцов после термического отжига выполнялись четырехзондовым методом на приборе ИУС-4.

Результаты и их обсуждение

Скорости осаждения слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ при постоянном давлении в реакторе равном $10,0 \pm 0,1$ Па обуславливаются только температурой осаждения и равны соответственно: 1,2 нм/мин; 1,7 нм/мин; 2,0 нм/мин для значений температур осаждения: 470 °C, 500 °C и 600 °C. Данные полу-

чены по результатам моделирования POP спектров рис. 2А.

Известно [2], что в диапазоне температур осаждения от 370 °С до 650 °С размер зерна в пленках Ge в большей степени зависит от температуры осаждения и в меньшей степени от времени осаждения (толщины пленки).



Рис. 1А, Б. Растровые микрофотографии поверхности пленки Ge. А - температура осаждения 600 °С, время осаждения 180 мин; Б - температура осаждения 470 °С, время осаждения 300 мин.

На рис. 1 представлены результаты исследований поверхности методами растровой электронной микроскопии (РЭМ). Очевидно, что размер зерна значительно увеличивается, а шероховатость поверхности растет при увеличении температуры осаждения.

Результаты ПЭМ позволяют заключить, что при $T_{\text{осажд.}} = 470$ °С средний размер зерна составляет 30 - 35 нм, а электронная дифракция показывает, что слои $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ являются мелкокристаллическими с наличием аморфной фазы. Увеличение температуры осаждения до величины $T_{\text{осажд.}} = 600$ °С приводит к значительному росту размера зерна, до 200 нм.

На рис. 2А представлены спектры POP полученные от образцов, выращенных при различных температурах осаждения без отжига (as grown). На рис. 2Б приведены данные POP для образцов, выращенных при температуре 500 °С и подвергнутых отжигу.

Из сравнения спектров приведенных на рис. 2А обнаружено, что снижение температуры осаждения с 600 °С до 470 °С, с одной стороны, приводит к существенному снижению скорости роста слоев от 2,0 нм/мин до 1,2 нм/мин. С другой стороны, изменение наклона линии Ge для различных температур осаждения (рис. 2А линии 1 и 3) свидетельствует о нестехиометричности роста слоя Ge в первые минуты после смены рабочего газа моносилана на газовую смесь GeH_4 -40% / H_2 -60%. Вероятно, это связано с процессами десорбции моносилана со стенок реакционной камеры непосредственно после смены газа. Сни-

жение температуры осаждения подавляет десорбцию моносилана и улучшает стехиометрию слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. В таблице 1 приведены результаты моделирования спектров POP.

Моделирование спектров обнаружило, что понижение температуры осаждения приводит к увеличению содержания Ge в слое $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

Таблица 1

	$T_{\text{осажд.}} \text{ } ^\circ\text{C}$	Толщина, нм	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$
1	470	380	$\text{Si}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}$
2	500	310	$\text{Si}_{0,09}\text{Ge}_{0,91}$
3	600	360	$\text{Si}_{0,13}\text{Ge}_{0,87}$

Структуры, выращенные при 600 °С, имеют переходной слой порядка 60 нм, стехиометрия состава в котором изменяется от $x=0,6$ до $x=0,87$. Очевидно, что температура роста 470 °С является предпочтительной для формирования однородной по толщине пленки $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с высоким содержанием Ge ($x = 0,95$) в слое. Об этом также свидетельствуют микрофотографии на рис. 1А, Б.

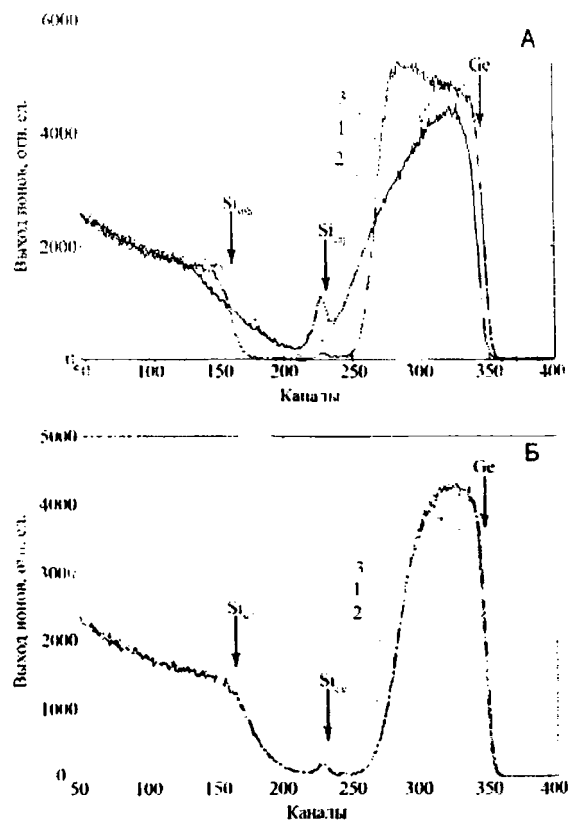


Рис. 2А, Б. Спектры POP.

А - после осаждения: 1 - температура 600 °С; 2 - 500 °С; 3 - 470 °С.

Б - температура осаждения 500 °С: 1 - температура отжига 700 °С; 2 - 800 °С; 3 - 900 °С. время отжига 60 мин., среда - азот.

Из сравнения спектров приведенных на рис. 2Б следует, что отжиг в азоте в интервале температур до 800 °С не изменяет форму POP спектра. При температуре отжига 900 °С наблюдается взаимодействие слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с окружающими слоями Si, что проявляется в сдвиге линии Ge (рис. 2Б линия 3). Можно предположить, что этот сдвиг определяется диффузией Si в слой

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, что также подтверждается результатами, приведенными в работе [3].

На рис.3 представлены ИК-спектры коэффициента пропускания в области от 1,3 мкм до 4 мкм. Данные результаты показывают, что поликристаллические пленки с крупным размером зерна ($T_{\text{осажд.}} = 600\text{ }^\circ\text{C}$) интенсивно поглощают 95 % излучения в спектральной области от 1,3 мкм до 1,8 мкм (рис. 3 кривая 1). Уменьшение размера зерна при $T_{\text{осажд.}} = 500\text{ }^\circ\text{C}$ и $T_{\text{осажд.}} = 470\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к уменьшению поглощения в ближней ИК области спектра (рис.3 кривые 1 и 3).

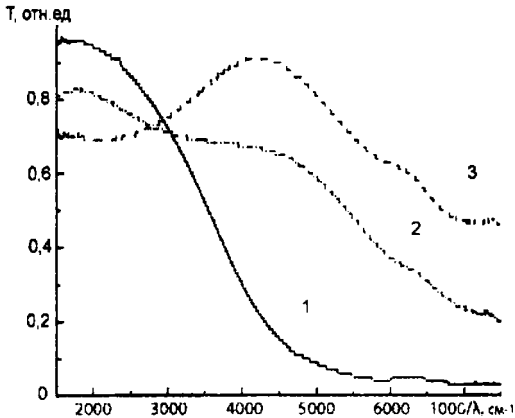


Рис. 3. Зависимость спектрального коэффициента пропускания пленки T от температуры осаждения. 1 – температура осаждения $600\text{ }^\circ\text{C}$; 2 – $500\text{ }^\circ\text{C}$; 3 – $470\text{ }^\circ\text{C}$

Т.о., для разработки фотоприемников ближнего ИК диапазона, интегрированных в кремниевую технологию необходимо использовать крупнозернистые поли- $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ слои с высоким содержанием Ge, однако прямой рост таких слоев приводит к образованию шероховатой поверхности. Альтернативой может быть рост относительно гладких слоев при температуре $\leq 500\text{ }^\circ\text{C}$ и последующий отжиг структур.

На рис. 4 показана зависимость слоевого сопротивления легированных бором структур со слоями $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ от температуры отжига для трех типов подложки. Зависимость носит немонотонный характер. Максимальная активация примеси происходит при температуре отжига равной $500\text{ }^\circ\text{C}$. Можно предположить, что область отрицательного отжига в диапазоне температур от $550\text{ }^\circ\text{C}$ до $900\text{ }^\circ\text{C}$ связана с процессами сергеа-

ции примеси как на границе раздела, так и на границах кристаллита.

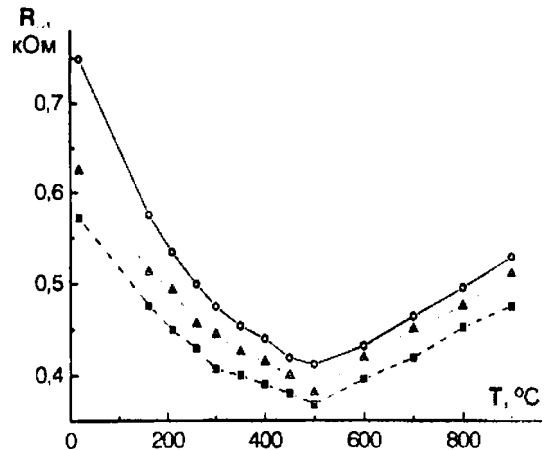


Рис. 4. Зависимость слоевого сопротивления R_s , кОм, от температуры отжига. Температура осаждения $500\text{ }^\circ\text{C}$, время осаждения 300 мин. 1 – подложка КЭФ 4,5; 2 – подложка КЭФ 20; 3 – подложка КОФ 90.

Заключение

Методами РЭМ и POP установлено, что размер зерна в слоях $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, в первую очередь определяется температурой осаждения. Температура роста $470\text{ }^\circ\text{C}$ является предпочтительной для формирования однородной по толщине пленки $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с высоким содержанием Ge ($x = 0,95$) в слое. Максимальное поглощение (свыше 95 %) света в ближней ИК области наблюдается для структур, полученных при $600\text{ }^\circ\text{C}$. Максимальная активация примеси устанавливается при температуре отжига равной $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Исследования выполнены в рамках совместного Белорусско-Латвийского проекта "Разработка метода формирования самоорганизованных наноструктур мощным лазерным излучением на поверхности кремния и сплавов SiGe для электронных и оптоэлектронных приборов".

Список литературы

1. Под ред. Антонетти П. // МОП-СБИС. Моделирование элементов и технологических процессов. М.: Радио и связь, 1988. 495 с.
2. Watakabe Hajime, Sameshima Toshiyuki. // Thin Solid Films. 2006. V. 508. P. 315-317.
3. Bandaru P.R., Sahni S, Yablonovitch E. // Material Science and Engineering. 2004. B 113. P. 79-84.

LP CVD OF THE SiGe FILMS AND THEIR PROPERTIES AFTER B⁺ ION DOPING AND ANNEALING

V.A. Zaikov¹, P.I. Gaiduk¹, A.G. Novikov¹, S.L. Prakopyeu¹, S.Y. Kivjenja¹, O.Y. Nalivajko², E.N. Pshenichnyj²

1. Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., Minsk 220030, Belarus,

Phone: +375 17 2120880, E-mail: zaikov@bsu.by

2. INTEGRAL research and Production Corporation, Kazintsa sq.1, 220108 Minsk, Belarus,

Tel: +375 17 2788407, E-mail: dzsto3@integral.by

Here is considered the influence of the regime of the LP CVD from gas phase on the structural, optical and electrical properties of thin $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x \geq 0,85$) solid layers on Si substrates. With the help of the FTIR spectroscopy are determined the transmission coefficient of Ge films at IR spectral region. Data of the influence of annealing on sheet resistance of B⁺ ion doping are given here.

МОДИФИКАЦИЯ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКЕ

А.И. Камардин¹⁾, Т.Д. Раджабов²⁾

¹⁾ НПО «Академприбор», Республика Узбекистан, 100125, Ташкент, Академгородок, (998-371)-262-73-90, E-mail kadmon@bk.ru

²⁾ НПО «Академприбор», Республика Узбекистан, 100125, Ташкент, Академгородок, (998-371)-262-72-73, E-mail radi@mail.ccc.uz

Проведено исследование механической и химической устойчивости покрытий толщиной до 300 нм после обработки ионами различных масс с энергией до 200 кэВ. Показано, что свойства покрытий зависят от режимов ионного воздействия и соотношений толщина покрытия- пробег ионов. Необходимым условием эффективного воздействия ионного потока на адгезионные параметры покрытий является выделение энергии в зоне границы покрытие-основа энергии в атомных столкновениях порядка 10^7 Дж/моль. В этом случае наблюдается рост адгезионной прочности покрытий Ag, Cu и других материалов в несколько раз, повышение устойчивости покрытий к износу в сотни раз. При дозах облучения свыше 10^{17} ион/см² наблюдается заметное распыление покрытий и ухудшение их стойкости. Анализ спектров обратного резерфордского рассеяния и расчеты показывают образование непрерывного ряда метастабильных твердых растворов на границе покрытие-подложка и расширение границы раздела покрытие-подложка до 20-30 нм.

Введение

Физико-химические свойства тонких покрытий зависят как от материалов покрытий и основы, так и от физико-технологических режимов их получения и дополнительных обработок.

Известно, что методы ионной имплантации могут применяться для целенаправленного изменения механических, трибологических, химических, коррозионных и каталитических, оптических, сверхпроводящих, эмиссионных и других поверхностных свойств различных материалов [1-2]. По сравнению с другими способами обработки (модификации) материалов имплантация имеет ряд преимуществ, например не изменяет размеры обрабатываемых изделий, имеет низкую температуру и хорошо сочетается с рядом других технологических обработок. Заметный интерес представляет исследование условий эффективной модификации покрытий.

Экспериментальная часть

Для ионно-лучевой высокоэнергетичной обработки поверхности материалов и покрытий на различных подложках была использована модернизированная промышленная установка ионного легирования «Везувий-1», в приемную камеру которой было введено устройство для нанесения покрытий в одном вакуумном цикле с ионно-лучевой обработкой.

Была также изменена конструкция установки «Везувий-2», изначально предназначенная для групповой обработки кремниевых пластин положительными ионами В₁₁ и Р₃₂ в диапазоне энергий 30-200 кэВ.

Установка позволяла провести процессы высокоэнергетичной ионной обработки образцов потоками ионов кислорода, азота, фтора, аргона и газовыми смесями типа азот-аргон (без масс-сепарации) в любых соотношениях с целью ионно-лучевой модификации приповерхностных областей материалов в основном при энергиях 70-200 кэВ.

Использовалась также устройство на основе источника ионов дуоплазмотронного типа с ускорительной колонной. Устройство стыковалось с

рабочей вакуумной камерой УВН-75Р, в которой проводилось осаждение покрытий (рис. 1).

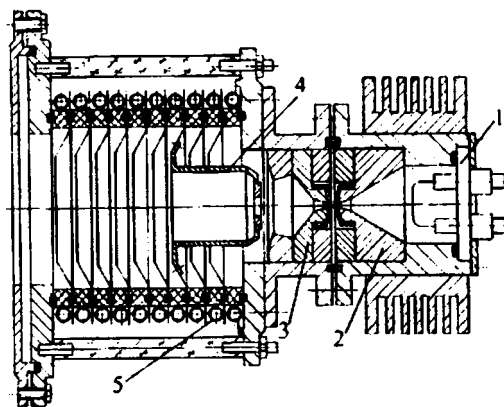


Рис. 1 Источник ионов дуоплазмотронного типа с ускорительной колонной

1-катодный узел, 2-промежуточный электрод, 3-анодный электрод, 4-экстрагирующий электрод, 5-секционная ускорительная колонна.

Ионно-лучевая обработка принципиально позволяет эффективно воздействовать на слои материала, сравнимые по толщине с пробегами ионов при заданной энергии облучения. Поэтому представляется возможным использовать ионно-лучевую обработку, например инертными газами, тонких покрытий, полученных термическим испарением или магнетронным распылением.

Бомбардирующие ионы при замедлении в структуре покрытие-подложка могут смещать атомы вдоль траектории движения и активно воздействовать на границу раздела покрытие-подложка, создавая твердые растворы атомов. Для исследования влияния ионной имплантации на характеристики отражающих покрытий Ag на Cu, Mo, Si и стеклянных подложках были использованы полированные образцы меди М-1 и молибдена МЧ, кремния КДБ. Образцы после очистки помещались в вакуумную камеру, нагревались до температуры около 180-200°С, затем при давлении в рабочей камере порядка 10^{-4} Па проводилось нанесение покрытий Ag и Cu со скоростью менее 1 нм/с до толщины 20-50 нм, фиксируемой кварцевым резонатором. Были сформированы

структуры типа Ag-подложка и Ag-Cu-подложка. Образцы подвергались ионной обработке Ag^+ или Kr^+ с энергиями 100-300 кэВ различными дозами при плотностях токов не более $1,0 \text{ мкА/см}^2$ без дополнительного нагрева.

Исследования показали, что адгезионная прочность покрытий, исследованная методом нормального отрыва приклеенных стержней заметно меняется, что иллюстрирует таблица 1.

Таблица 1- Адгезионная прочность покрытий после ионной имплантации

Структура покрытия	Доза, ион/см ²	Адгезия, МПа	Рост, %
Ag-Cu	0	4,5	0
Ag-Cu	$\Phi=210^{15}$	30	660
Ag-Cu	$\Phi=810^{15}$	40	880
Ag-Cu-Ag	0	5,0	0
Ag-Cu-Ag	$\Phi=210^{15}$	40	800
Ag-Cu-Ag	$\Phi=810^{15}$	60	1200

Более заметные изменения наблюдаются для структур типа Ag-Mo при толщине покрытий не более 30-40 нм. В этом случае адгезионная прочность покрытий без ионно-лучевой обработки не превышает 5-8 МПа ($50-80 \text{ кг/см}^2$).

После ионной имплантации аргоном при дозах облучения порядка 510^{15} см^{-2} адгезионная прочность превышала значения 80-100 МПа (отрыв происходил по специальному клею ВИАМ). Похожее изменение адгезионной прочности и устойчивости к истиранию наблюдаются на кремниевых и стеклянных подложках. Разница во времени полного истирания покрытий до и после облучения достигает 1000 раз и более. Скорость химического травления после ионного облучения покрытий снижалась в 2-3 раза.

Дальнейший рост доз облучения ионами N^+ , Ar^+ , He^+ до значений, превышающих 10^{17} см^{-2} вызывал заметное катодное распыление покрытий, в результате чего снижалась оптическая плотность и ухудшались адгезионные характеристики. Таким образом, оптимальными дозами облучения покрытий следует считать значения $210^{15}-10^{16} \text{ см}^{-2}$ для ионов типа Ag^+ .

Исследование возможных механизмов влияния ионного облучения на параметры структуры покрытие-подложка проводилось с использованием методов Резерфордского обратного рассеяния (РОР), позволяющего определить изменения состава покрытия по спектрам рассеяния ионов He^+ с энергией 2 МэВ.

На рис. 2 представлен спектр рассеяния (РОР) для структуры типа Ag-Cu (подложка). Обработка данных спектра показывает, что у границы раздела покрытие-подложка возникает непрерывный ряд метастабильных твердых растворов из атомов Cu и Ag в широком диапазоне композиций, причем этот процесс приводит к размытию границ раздела и именно этот процесс оказывает заметное влияние на адгезионные характеристики.

Расчетная часть

Для определения необходимых условий и возможных механизмов влияния ионной обработ-

ки на поверхность материалов и покрытий (структуру покрытие-основа) были проведены расчеты параметров замедления ионных потоков методом

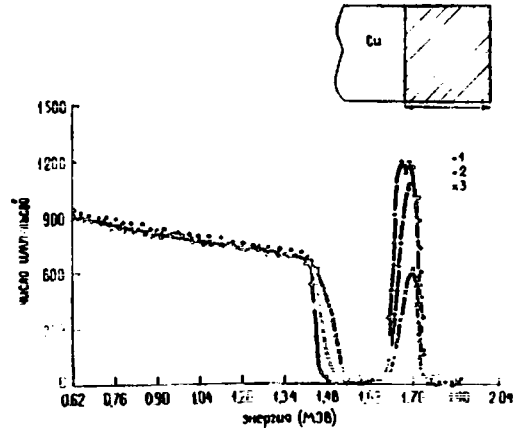


Рис. 2 Спектр РОР структуры Ag-Cu при облучении 1- без обработки, 2- доза 210^{15} см^{-2} , 3- доза 810^{15} см^{-2}

Монте-Карло. Гистограммы распределений проецированных пробегов и выделенной при торможении ионов энергии показывают, что распределение всей выделенной энергии и энергии, выделяемой в атомных столкновениях по глубине отстает от распределения проецированных пробегов. Распределение актов взаимодействия ионами мишени описывается кривой, сразу имеющей спад от поверхности мишени. Рис. 3 показывает расчетных величин при взаимодействии потока Ag_{40} (125 кэВ) с серебряной (Ag_{107}) мишенью.

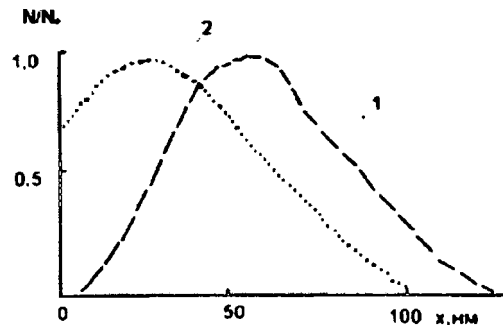


Рис. 3 Гистограмма распределения пробегов (1) и выделенной в атомных столкновениях энергии (2)

Из гистограмм видно, что максимальный пробег ионов в мишени при этом не превышает 115-120 нм. Распределение выделенной энергии также имеет максимум в области 30 нм и спад вплоть до максимальных пробегов ионов. При этом в области до 10 нм каждый второй ион передавал импульс в направлении к поверхности. Коэффициент отражения ионов составил 3-4 %.

Плотность выделенной энергии в расчете на один ион составляет приблизительно $1,3 \cdot 10^8 \text{ Дж/моль}$ в максимуме, у поверхности не превышает $6,5 \cdot 10^9 \text{ Дж/моль}$, на глубине 95 нм- $3,5 \cdot 10^{10} \text{ Дж/моль}$. Время замедления ионов до полной остановки в среднем составляет 0,26 пс.

Расчетные параметры торможения ионов в различных приведены в таблице 2. Приведен максимальный пробег R_{max} , значение максимума выделенной энергии в расчете на один ион $S_E \text{ max}$,

значение координаты, на которой энергия падает в 10 раз $R_{E 0,1}$ и коэффициент отражения $K_{отр}$.

Таблица 2-Расчетные параметры торможения

Ион/Е./Мишень	R_i max, нм	G_E max, Дж/моль	$R_{E 0,1}$, нм	$K_{отр}$, %
N_{14} 125 кэВ Ag	162	$2,35 \cdot 10^{-9}$	142	4,8
Ag_{40} 125 кэВ Ag	115	$1,27 \cdot 10^{-8}$	78	3,5
Ag_{107} 15 кэВ Ag	11	$2,41 \cdot 10^{-10}$	6,5	0,7
Ag_{40} 125 кэВ C	214	$1,81 \cdot 10^{-9}$	159	0
C_{12} 75 кэВ Al	256	$5,59 \cdot 10^{-10}$	215	0,8
N_{14} 125 кэВ Cr	178	$2,31 \cdot 10^{-9}$	148	1,8
N_{14} 75 кэВ Cr	126	$2,62 \cdot 10^{-9}$	102	3,0
N_{14} 25 кэВ Cr	49	$2,59 \cdot 10^{-9}$	41	6,0
Ag_{40} 125 кэВ Cr	116	$9,41 \cdot 10^{-9}$	86	0,8
Cr_{52} 25 кэВ Cr	24	$7,60 \cdot 10^{-10}$	19	0,4
He_{131} 75 кэВ Al	63	$1,75 \cdot 10^{-8}$	42	0
P_{31} 75 кэВ Al	152	$2,85 \cdot 10^{-9}$	122	0,2

Видно, что плотность энергии зависит от отношения масс ион-мишень. Так облучение ионами N_{14} оказывается в 5-6 раз менее эффективным по сравнению с Ag_{40} .

Сравнение расчетов и экспериментальных данных по изменению адгезионной прочности после обработки, в частности увеличение устойчивости покрытий после облучения ионами при дозах порядка 10^{16} см² позволяет определить необходимое условие эффективного ионного воздействия на покрытия.

Направленное изменение параметров тонких покрытий наблюдается при выделении в области границы раздела покрытие-основа определенной энергии в «атомных» столкновениях. Расчеты показывают, что значение этой критической энергии составляет примерно 10^7 Дж/моль, то есть примерно 80-100 эВ ($1,5 \cdot 10^{-17}$ Дж) на каждый атом мишени в области эффективной ионной обработки. Рис.4 иллюстрирует относительное изменение адгезионной прочности в зависимости от расчет-

ного значения выделения энергии в области границы раздела покрытие-подложка.

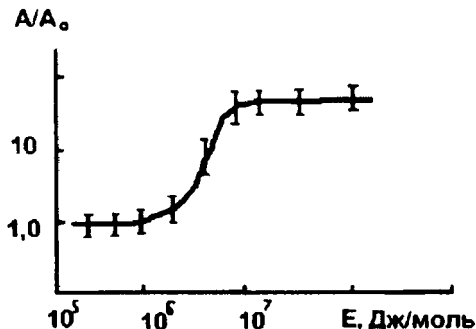


Рис.4. Относительное изменение адгезионной прочности с ростом выделенной энергии

Эти значения энергии неплохо согласуются с данными по изменению параметров покрытий при ионном осаждении в случае выделения энергии в покрытиях около 10^{17} Дж на каждый атом покрытия.

Заключение

При оптимальном ионном (радиационном) воздействии наблюдается резкий (в десятки раз) рост адгезионной прочности покрытий.

Расчеты показывают, что необходимым условием эффективной модификации структур покрытие-подложка является выделение энергии ионами в атомных столкновениях около 10^7 Дж/моль в области границы с покрытием, что приводит к «размытию» этой границы на 10-20 нм и образованию ряда твердых растворов.

Литература

1. Руссел Х., Руге И. Ионная имплантация. - М.: Наука, 1983. -360 с.
2. Пранявичюс Л., Дудонис Ю. Модификация твердых тел ионными пучками. - Вильнюс, Моклас, 1980. - 320 с.

MODIFICATION OF THIN METAL COATINGS AT ION-BEAM PROCESSING

A.I. Kamardin ¹, T.D. Radjabov ²

¹*NPO «Akademprigor», Uzbekistan, 100125, Tashkent, Akademgorodok, (998-371)-262-73-90, E-mail kadmon@bk.ru*

²*NPO «Akademprigor», Uzbekistan, 100125, Tashkent, Akademgorodok, (998-371)-262-72-73, E-mail radi@mail.ccc.uz*

The mechanical and chemical stability of coatings by thickness up to 300 nm is investigated after processing by ions of various masses with energy up to 200 KeV. It is shown, that properties of coatings depend on modes of ionic influence and ratio of thickness of a coating and run of ions. Necessary condition of effective influence of an ion beam on adhesive parameters of coatings is allocation of energy in nuclear collisions of the order 10^7 J/mol in a zone of border between the coating and the basis. In this case growth of adhesive bond of coatings Ag, Cu and other materials in some times, increase of stability of coatings in hundreds times. The attrition-resistant coatings are observed. At dozens of an irradiation from above 10^{17} ion/sm² is observed appreciable dispersion of coatings and deterioration of their stability. The analysis of spectrum of the Rutherford back scattering and calculations shows formation continuous of row of metastable solid solutions on border a coating - the substrate and expansion of border a coating-substrate on 20 - 30 nm.

СИНТЕЗ ДИСИЛИЦИДА ТИТАНА МЕТОДОМ БЫСТРОГО ТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ TiN/Ti//Si

С.В. Канныкин¹⁾, В.В. Колос²⁾, С.Б. Куцев¹⁾, М.И. Маркевич³⁾, А.М. Чапланов³⁾, В.Ф. Стельмах⁴⁾

¹⁾ Воронежский государственный университет,

394006, г. Воронеж, Университетская пл. 1, Россия, тел. (84732)208735,

²⁾ НПО «Интеграл» пл. Казинца 1, 220108 г. Минск, Беларусь,

³⁾ ФТИ НАН Беларуси, ул. Купревича 10, 220041, г. Минск, Беларусь,
тел. +375-17-2636472, e-mail: chaplanov@telecom.by,

⁴⁾ Белорусский государственный университет, 220050 г. Минск, Беларусь
пр. Ф. Скорины 4, тел. 2265744.

Приведены результаты исследований по формированию низкоомного дисилицида титана с применением галогенных ламп в две стадии. Показано, что формирование данной фазы можно проводить последовательным отжигом в два этапа (при температуре 650°C и 850°C).

Введение

С увеличением плотности тока в СБИС возникает проблема межслойных соединений и контактов к активным и пассивным элементам схемы. Используемый ранее Al подвержен электромиграции, которая приводит к резкому падению надежности СБИС [1-4].

Поиски замены алюминию начались примерно десять лет тому назад. В качестве такого материала исследуется стойкий дисилицид титана (TiSi₂), обладающий малым удельным сопротивлением (13 мкОм см) [4-9].

К началу проведения наших работ были известны фазовые диаграммы и данные по удельному сопротивлению для массивного TiSi₂; небольшое число работ существует и по тонким пленкам. Вопросы синтеза силицидов тугоплавких металлов, их кинетика и механизмы изучены для случая термического отжига, однако не изучены вопросы синтеза для БТО в сложных системах TiN/Ti/Si.

Следует отметить, что дальнейшее увеличение степени интеграции невозможно без быстрых методов обработки систем, возникает необходимость снижать тепловую нагрузку на полупроводниковую пластину при создании больших интегральных схем [1-9].

В настоящее время на ведущих предприятиях микроэлектроники с КМОП и БиКМОП технологиями для создания систем металлизации с топологическими нормами 0,3 мкм и менее, переходят от традиционных методов термообработки к быстрому термическому отжигу (БТО).

В связи с этим в последние годы существенно возрос интерес к исследованию синтеза контактно-металлизационных систем (КМС) на основе силицидов тугоплавких металлов методом БТО с использованием различных источников светового излучения.

При импульсной обработке некогернтным светом в твердой фазе наиболее перспективным является режим, использующий обработку длительностью от единиц до десятков секунд [5,10,11]. При этом отсутствуют резкие градиенты температур по толщине образца, приводящие к возникновению термоустойчивых комплексов точечных и линейных дефектов, улучшается восприимчивость и качество термообработки. К та-

ким методам относятся синтез с помощью импульсных газоразрядных галогенных [1, 5] или ксеноновых [10,11] ламп. Обработка с использованием ксеноновых ламп производится за более короткое время (секунды и доли секунды), а значит, происходит при высоких скоростях нагрева структуры. Синтез с использованием галогенных ламп позволяет обрабатывать гетероструктуры с меньшими скоростями.

В данной работе рассматривается синтез КМС на основе силицидов титана методом двухступенчатой БТО гетероструктуры TiN/Ti/Si с применением галогенных ламп.

Методика эксперимента

Исходную гетероструктуру TiN/Ti/Si получали методом магнетронного распыления и последовательной конденсацией пленок титана и нитрида титана.

При выборе конкретного пути синтеза КМС исходили из данных работы [12] в которой показано, что после ионной имплантации кремния высокотемпературный отжиг в одну стадию при температуре 800-1000 °C приводит к появлению дислокаций, комплексов точечных дефектов не чувствительных к дальнейшим обработкам.

При проведении отжига в две стадии на первой стадии при температуре 600- 650 °C в процессе рекристаллизации аморфизированного кремния остается незначительная часть точечных дефектов, которые устраняются на второй стадии высокотемпературного отжига. Кроме того условия синтеза TiSi₂ в гетеросистеме TiN/Ti/Si должны коррелировать с режимами отжига формируемых ИС.

Следует отметить, что ряд зарубежных фирм используют БТО в две стадии для формирования слоев дисилицида титана с низким удельным сопротивлением.

Как показано в работе [8] при формировании TiSi₂ в одну стадию (температура отжига ~ 800 °C) происходят реакции с формированием оксида или нитрида титана. Формирование TiOx может приводить к закорачиванию сток/исток-затвор (рис.1) и отказам СБИС.

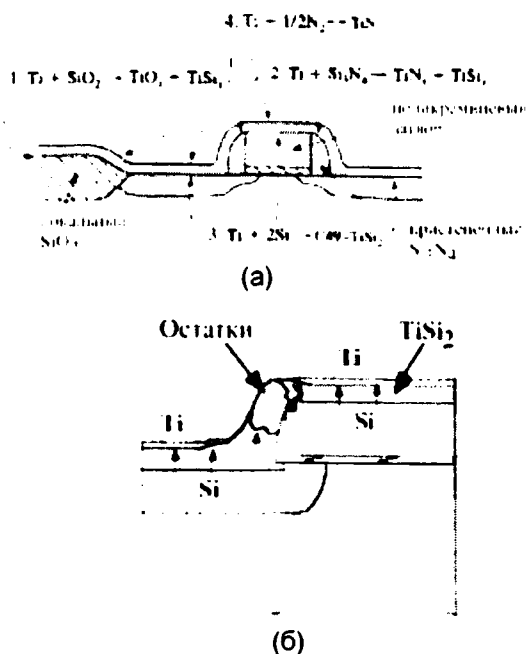


Рис.1. Реакции пленки титана в процессе термообработки (а) и формирование дефектов как следствие паразитных реакций (б)

Поэтому в данной работе для устранения данных нежелательных явлений БТО проводилась в две стадии. Низкотемпературная обработка - при температуре примерно 650°C проводилась для создания твердого раствора титана в кремнии и образования фазы $TiSi$.

При данных температурах обработки реакции по образованию окислов титана и нитридов титана хотя и может активироваться, но концентрация их незначительна. Следует отметить, что в реакцию вступает не весь титан.

После проведения первой стадии отжига не прореагировавший титан удалялся с поверхности пластины, для исключения шунтирующего действия непрореагировавшего металла.

После этого проводилась термообработка при температуре $\sim 850^\circ\text{C}$, что позволило сформировать низкотемпературную фазу дисилицида титана.

Исследования структуры и фазового состава пленок дисилицида титана, полученных при ИФО, проводились методами просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе JEM - 200CX.

Методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) с послеполым травлением ионами аргона на спектрометре PHI - 660 фирмы Perkin Elmer проведен анализ элементного состава образцов по толщине.

Механические напряжения силицидных структур измерялись на установке Тенсорг FLX5200.

Результаты и обсуждение

На рис.2 приведены построенные по результатам анализа методом ОЭС распределения концентраций компонентов пленок (в атомных про-

центах) по глубине для гетероструктур прошедших двухступенчатую БТО.

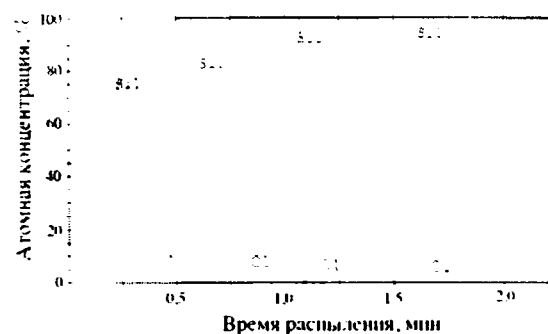


Рис. 2. Профили концентраций по глубине для гетероструктуры $TiN/Ti/Si$, прошедших двухступенчатую БТО при температуре 600 и 850°C

Анализ показывает, что на поверхности структуры имеется адсорбированный кислород, концентрация которого быстро убывает по глубине структуры. Наличие кислорода на поверхности не дает возможности образоваться слою дисилицида титана. Ниже находится слой дисилицида титана с отношением компонент $N_{Si}/N_{Ti} \sim 2,4$. Это несоответствие отражает избыточное содержание несвязанного кремния в структуре $TiSi_2$. Полученные результаты согласуются с данными работы [9], где показано, что после формирования интерметаллического соединения $TiSi_2$ в элементарной ячейке последнего может размещаться четыре избыточных атома Si.

Исследования методами ПЭМ показали, что после второй стадии отжига при температуре 850°C на поверхности кремния образуется дисилицид титана $TiSi_2$ в модификации C54.

Следует отметить, что скорость подъема температуры до «полочки» отжига оказывает существенное влияние на возникновение остаточных напряжений в исследуемой структуре.

В системе тонкая пленка-подложка всегда присутствуют механические напряжения в силу несоответствия параметров решеток, различия коэффициентов термического расширения, внутренних структурных напряжений.

При нагреве изменяется внутренняя энергия гетеросистемы. Этот процесс обусловлен изменениями в гетеросистеме: образованием фаз $TiSi_x$, ростом зерен и т.д. Для поликристаллического материала размер зерна может рассматриваться, как структурная единица при возникновении напряжений.

В процессе повышения температуры протекают два конкурирующих процесса: возникновение термонапряжений и релаксация напряжений. Если время выхода на «полочку» близко по величине ко времени релаксации напряжений, то это минимальное время, которое необходимо для перестройки структуры.

В нашем случае с увеличением скорости нагрева структура не успевает релаксировать и величина остаточных напряжений (сумма механических и термонапряжений) возрастает.

В таблице 1 представлены механические напряжения в TiSi_2 после второй стадии обработки при температуре 850°C .

Таблица 1 Механические напряжения в структуре TiSi_2 после обработки при температуре 850°C

Скорость нагрева град/с	30	40	60	80
Напряжения в пленках TiSi_2 , МПа	1216,2	1220,2	1411,5	1979,4

Из анализа данных следует, что с повышением скорости подъема температуры возрастают остаточные напряжения. Возрастание остаточных напряжений носит нелинейный характер, так повышение скорости подъема температуры от 30 град/с до 80 град/с приводит к возрастанию остаточных напряжений от 1216,2 до 1979,4 Мпа.

Заключение

Анализ экспериментальных данных показывает, что фотонная обработка с использованием галогенных ламп в две стадии отжига (первая стадия при температуре 650°C , вторая при 850°C) позволяет сформировать слой низкоомного дисилицида титана в модификации С54. Величина остаточных механических напряжений возрастает с увеличением скорости нагрева и имеет нелинейный характер.

Работа поддержана грантами БРФФИ № 008Р-125 и РФФИ № 08-08-90028.

Список литературы

1. Пилипенко В.А. Быстрые термообработки в технологии СБИС Мн: Изд. Центр БГУ 2004.-531 с.
2. С.Зи. Физика полупроводниковых приборов. – М.: Мир,– 1984.- С.26.
3. Борисенко В.Е. Твердофазные процессы в полупроводниках при импульсном нагреве.-Мн.: Наука и техника, 1992.- 247 с.
4. Мьюрарка. Силициды для БИС.-М.: Мир-1986.- С.41.
5. Пилипенко В.А., Горушко В.А., Пономарь В.Н., Пилипенко И.В. Электрофизические и механические свойства дисилицида титана, полученного с применением быстрой термообработки //Вестник БГУ. - 2001. - Сер.1.-№2.- С. 43. Патент Японии № 6 069 086 В4.
6. Заявка на изобретение, N 98—123895 от 30.12.98 г.
7. Заявка на изобретение, N 98—123896 от 30.12.98 г.
8. Патент США № 5 387 555.
9. Niess J., Paul S., Buschbaum S. et al. Mainstream rapid thermal processing for source–drain engineering from first applications to latest results // Materials Science and Engineering B. 2004.-V.114-115.- P.141-150.
10. Бурова С.В., Злобин В.П., Иевлев В.М., и др. Формирование силицидов титана методом импульсного фотонного отжига. // Электронная промышленность.1988 -№2 (Т).-С.34-37.
11. В.М.Иевлев, Кушев С.Б., В.Н.Санин Твердофазный синтез силицидов при импульсной фотонной обработке гетеросистем Si-Me (Me: Pt, Pd, Ni, Mo, Ti) // ФХОМ, 2002.- № 1. - С.27-31.
12. МОП—СБИС. Моделирование элементов и технологических процессов. – М.: Радио и связь, 1988. – 496 с.

SYNTHESIS TITAN DISILICIDE BY THE METHOD RAPID THERMAL ANNEALING OF THE HETEROSTRUCTURE TiN/Ti//Si

S.V. Kannikin¹⁾, S.B. Kushev¹⁾, V.V. Kolos²⁾, M.I. Markevich³⁾, A.M. Chaplanov³⁾, V.F. Stelmach⁴⁾

1) Voronezh State University, University area 1, Voronezh 394006

2) Integral, sq. Kasinza, Minsk 220108

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

4) Belarus State University, Nezavisimosti sq.4 Minsk 220050

The paper presents the results obtained when investigating the formation of low-resistance titanium disilicide using halogen lamps within two stages. That the disilicide synthesis in C 54 modification should be carried out in two stages is substantiated. It is shown that formation of this phase can be performed in two stages (at the temperatures of 650°C and 850°C). The growth of residual stresses of silicide structures is analyzed after processing.

СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА SOG-ПЛЕНОК, ОБЛУЧЕННЫХ УСКОРЕННЫМИ ИОНАМИ

А.В. Леонтьев¹, Н.А. Крекотень², Ю.С. Леонтьева³

¹Белгосуниверситет, Минск, Беларусь

²НТЦ Белмикросистемы, Минск, Беларусь

³УП Минский НИИ радиоматериалов, Минск, Беларусь

Представлены результаты исследования влияния облучения высокоэнергетичными протонами и ионами азота на оптические свойства кремнийорганических пленок. Показано, что ионное облучение приводит к увеличению коэффициента преломления SOG-пленок. Это делает возможным их использование в качестве покровных и волноводных слоев диэлектрических микроволноводов. Результаты по кинетике радиационного травления SOG-пленок представляется весьма перспективной для замены в технологиях изготовления МЭМС синхротронного излучения на протонное.

Введение

Известно, что кремний-органические соединения являются весьма перспективными материалами для применения в качестве волноводных и покровных слоев диэлектрических микроволноводов [1], чувствительных элементов газовых сенсоров [2] и ряда других практически важных приложений. Среди широкого разнообразия кремний-органических соединений особое место занимают материалы класса «Spin-on-Glass» (SOG) широко используемые в современной микроэлектронике для планаризации поверхности, изоляции и ряда других технологических применений. Коэффициент преломления указанных материалов находится в пределах 1,38 – 1,42, что делает возможным их применение в кремниевой технологии только в качестве покровных слоев диэлектрических микроволноводов. Расширение функциональных возможностей SOG-материалов в кремниевой технологии возможно при увеличении их коэффициента преломления, путем введения специальных добавок, а также посредством высокоэнергетического ионного облучения. На основе таких модифицированных пленок возможно изготовление оптических переключающих устройств пикосекундного диапазона, направленных соединителей, интерферометров Маха – Цендера, планарных и трехмерных диэлектрических микроволноводов и ряда других практически важных устройств [1, 2] для интегральной оптики и оптоэлектроники. Отметим также, что пленки SOG используются в микромеханике – МЭМС и МОЭМС (Silix SX-серия). 3D-структуры создаются с применением воздействия синхротронного излучения (СИ) и SOG-пленок.

Цель настоящей работы – исследование оптических свойств и структуры пленок SOG, подвергнутых ионной бомбардировке.

Результаты и их обсуждение

Для эксперимента использовали пленки фирмы «FILMTRONICS» (SOG SF) серии метилсилоксанов, содержащих 10 - 15 вес% CH₃ групп, связанных с атомами кремния. Пленки толщиной 0,34 - 0,35 мкм проходили термическую обработку при 425 °С в атмосфере азота. Методики определения толщины и оптических констант полученных пленок описаны в [3].

Облучение протонами и ионами азота проводили на исследовательско-имплантационном

комплексе на базе электростатического ускорителя ионов ЭСУ-2 в лаборатории эллионики НИИ ПФП. Параметры облучения приведены ниже в табл. 1. Плотность мишени полагали равной 1,75 г/см³.

Таблица 1.

Проецированный пробег, страглинг, потери энергии и коэффициент физического распыления SOG-пленок протонами и ионами азота

Ион/Энергия (кэВ)	R _p , нм	ΔR _p , нм	[dE/dx] _e , эВ/нм	Y _i
H ⁺ (200)	2310	167	78,9	0,0005
H ⁺ (300)	3700	215	65,2	0,0004
H ⁺ (370)	4830	251	58,4	0,0003
N ⁺ (200)	665	141	281 : 220	0,30
N ⁺ (300)	932	167	360 : 280	0,22

Результаты моделирования показывают, что при заданной толщине пленки SOG величина [dE/dx]_e для протонов практически постоянна по глубине мишени. При облучении ионами азота величины неупругих потерь энергии на входе и выходе из мишени различаются (табл. 1).

Данные ИК-спектроскопии исходных и облученных ионами азота пленок SOG приведены на рис. 1. Видно, что структура исходных пленок близка к полигидроксиметилсилоксану (ПГМС). Прецизионное определение толщины и коэффициента преломления проводилось методом лазерной эллипсометрии с использованием четырехзонной методики измерений и пяти углов падения лазерного излучения. Результаты расчетов по программе ELLIPS показали, что коэффициент преломления исходных пленок находится в пределах 1,41 – 1,42, а коэффициент поглощения можно считать равным нулю. Спектры резерфордского обратного рассеяния ионов гелия имплантированных образцов SOG показали, что для всех пленок отношение концентраций N_O/N_{Si} ≈ 2. В таблицах 2, 3 приведены измеренные значения оптических констант и относительного изменения толщины пленок Δd(D)/d₀.

Обсуждение полученных результатов начнем с анализа кинетики радиационной усадки пленки. Из данных табл. 2, 3 видно, что ионная бомбардировка пленок SOG сопровождается интенсивной радиационной усадкой. В то же время при облучении протонами коэффициент физического распыления пленок Y_i (см. табл. 1) практически равен нулю и не может объяснить наблюдаемых значений радиационной усадки. При облучении

пленок SOG ионами азота (см. табл.3) усадка превышает 30%. Аналогичный эффект, но при облучении кремнийорганических соединений синхротронным излучением описан в [4]. Показано, что при достижении критических доз пленка полимера может полностью исчезнуть. Подобный процесс, только с другим механизмом структурных преобразований, вероятно, протекает и в рассматриваемых нами системах.

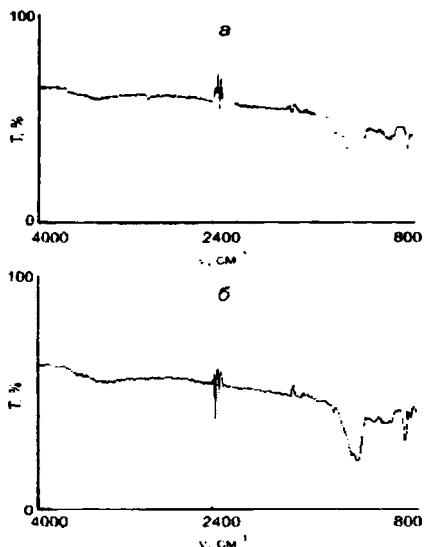


Рис. 1. Спектры пропускания пленок SOG на кремниевой подложке КДБ 12: а - до облучения, б - после облучения ионами азота с $E = 200$ кэВ и $D = 10^{15}$ ион/см²

Как видно из табл. 2, 3, ионное облучение приводит к существенному увеличению коэффициента преломления кремнийорганических пленок. При облучении протонами до доз 1×10^{15} см⁻² коэффициент экстинкции близок к нулю, а величина n достигает 1,545, что существенно превышает коэффициент преломления SiO₂ (1,46). Облучение азотом не дает каких-либо преимуществ перед протонным облучением. Избыток выделенной по сравнению с протонным облучением энергии приводит только к повышению коэффициента экстинкции (табл.2,3). Величина n существенно не превышает значения, полученные при протон-

ном облучении. В работе [6] при изучении оптических свойств облученных пленок полигидроксиметилсилоксана (PHMS) определить одновременно толщину и коэффициент преломления не удалось, но приведены значения произведения (nd) . Величина (nd) по данным [6] убывает с ростом дозы облучения. Данные табл. 2 показывают, что поведение (nd) может быть более сложным. В диапазоне доз ($D = 10^{13} - 10^{14}$ см⁻²) величина (nd) практически не меняется. В [6] также отмечалось, что при высокоэнергетичном облучении ионами Au⁺ с энергией 3 МэВ PHMS- пленок в матрице образуются кластеры углерода. Исследование полученных нами пленок методами просвечивающей электронной микроскопии в геометрии "plan-view" (рис.1) показало их дисперсную структуру (рис.1). Некоторые наноразмерные выделения имеют ограниченную границу, что может свидетельствовать об их кристаллической структуре.

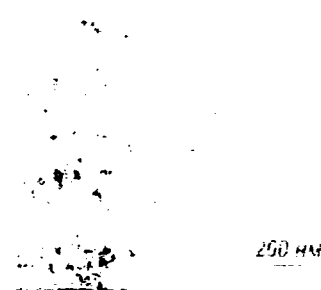


Рис. 1. Структура пленки SOG облученной ионами азота: 300 кэВ, $D=5 \times 10^{15}$ см⁻².

Образование гетерогенной структуры при облучении SOG –пленок протонами и ионами азота является одной из вероятных причин увеличения их коэффициента преломления. Состав обнаруженных образования до конца не выяснен, но возможно, что при ионном облучении пленка кремнийорганического соединения распадается с образованием матрицы SiO_x, а атомы углерода образуют по аналогии с данными [5] кластеры.

Таблица 2.

Таблица 2. Коэффициент преломления (n), экстинкции (k) and $\Delta d/d_0$ (%) для SOG пленок облученных H⁺.

H ⁺ (200 keV) ⇒SOG				H ⁺ (300 keV) ⇒SOG				H ⁺ (370 keV) ⇒SOG				
D, см ⁻²	n	k	$\Delta d/d_0$	D, см ⁻²	n	k	$\Delta d/d_0$	(nd), μm	D, см ⁻²	n	k	$\Delta d/d_0$
1×10^{14}	1.470	0	7.8	1×10^{13}	1.425	0	1.8	0.48	1×10^{14}	1.455	0	5.1
5×10^{14}	1.505	0	8.5	5×10^{13}	1.430	0	3.1	0.48	5×10^{14}	1.475	0	13.3
1×10^{15}	1.535	0.001	9.1	1×10^{14}	1.450	0	4.9	0.47	1×10^{15}	1.525	0.001	18.7
5×10^{15}	1.580	0.016	9.4	5×10^{14}	1.450	0	11.1	0.44	5×10^{15}	1.525	0.01	19.6
1×10^{16}	1.545	0.04	17.3	7×10^{14}	1.470	0	11.8	0.44	1×10^{16}	1.515	0.016	20.6
-	-	-	-	1.2×10^{15}	1.480	0	13.7	-	-	-	-	-
-	-	-	-	5×10^{15}	1.545	0.015	22.8	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1×10^{16}	1.517	0.001	23.5	-	-	-	-	-
-	-	-	-	3×10^{16}	1.525	0.011	24.9	-	-	-	-	-

Таблица 3.

Коэффициент преломления (n), экстинкции (k) and $\Delta d/d_0$ (%) для SOG пленок облученных ионами азота.

N ⁺ (200 кэВ) \Rightarrow SOG				N ⁺ (300 кэВ) \Rightarrow SOG			
D, см ²	n	k	$\Delta d / d_0$	D, см ²	n	k	$\Delta d / d_0$
1×10 ¹³	1.450	0	3,0	1×10 ¹³	1.430	0	1
5×10 ¹³	1.460	0	9,9	5×10 ¹³	1.435	0	5
1×10 ¹⁴	1.470	0	12	1×10 ¹⁴	1.510	0.001	20,3
5×10 ¹⁴	1.470	0.005	14,6	5×10 ¹⁴	1.585	0.002	26,2
1×10 ¹⁵	1.475	0.005	16,3	7×10 ¹⁴	1.590	0.006	28,3
5×10 ¹⁵	1.590	0.050	19,4	1,25×10 ¹⁵	1.645	0.01	30,1
-	-	-	-	5×10 ¹⁵	1.535	0.017	31,9

Для сравнения в табл.4 приведены результаты измерений показателя преломления облученного различными дозами протонов с энергией 250 кэВ оксида кремния. Измерения проводились по 4-х зонной методике при трех углах падения лазерного излучения (67°, 68°, 69°).

Таблица 4.

Показателя преломления пленок оксида кремния, облученных Н⁺ с энергией 250 кэВ.

№ образца	Доза облучения, ион/см ²	Показатель преломления n
1	5*10 ¹⁴	1,455
2	1*10 ¹⁵	1,454
3	5*10 ¹⁵	1,456
4	1*10 ¹⁶	1,448
5	5*10 ¹⁶	1,438

Из таблицы видно, что изменение параметров пленки наступило только при дозах облучения 10¹⁶ и 5*10¹⁶ ион/см². Уменьшение показателя преломления облученного слоя оксида также наблюдалось в [7]. Поэтому можно говорить о некоторых аналогиях поведения показателя преломления SiO₂ и SOG-пленок. А именно, при высоких дозах показатель преломления начинает уменьшаться.

Выводы

1. Показано, что ионное облучение приводит к увеличению коэффициента преломления SOG-

пленок. Это делает возможным их использование не только в качестве покровных, но и волноводных слоев диэлектрических микроволноводов.

2. Результаты по кинетике радиационного травления SOG-пленок представляются весьма перспективными для замены в технологиях изготовления МЭМС синхротронного излучения на протонное.

Список литературы

1. Proceedings of SPIE Volume: 4805, Design and Fabrication of Planar Optical Waveguide Devices and Materials Editor(s): R. A. Norwood, Nov 2002. P. 14.
2. Соборовер Э.И., Зубков И.П. Высокоэффективная конструкция плоскоступового оптического химического сенсора // Датчики и системы. 2003, вып.4. С. 2-7.
3. Комаров Ф.Ф., Леонтьев А.В. // ДАН Б, 2008, т.52, №5, с.44.
4. T. Homma, H. Kondo, M. Sakamoto, M. Nomoto, K. Inohara, Y. Ariyama, M. Itoh and H. Takahashi/ Opt. Rev. Vol. 7, No. 6 (2000) 505-51.
5. Rahman M. M., Tero R., Urisu T. // Microprocesses and Nanotechnology Conference, 2003. Digest of Papers. 2003 International. Volume, Issue, 29 - 31 Oct. 2003. P. 254 - 255.
6. Pignataro B., Pivin J.-C., Marletta G. // Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res., 2002. B 191. P. 772.
7. Sum T.C, Bettioli A.A., J.A. van Kan et al. // Appl. Phys. Lett., 2003. Vol. 83, N 9. P. 1707.

STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF SOG-FILMS IRRADIATED BY ACCELERATED IONS

A.V.Leontyev¹⁾, N.A.Krekoten²⁾, Y.S.Leontyeva³⁾

¹⁾Belarussian State University, pr.Nezavisimosty, 4,220080, Minsk, Belarus

²⁾STC Belmicrosistemi, Kazinets Sq., 220064, Minsk, Belarus

³⁾Research Institute of Radiomaterials, Kizhevatova St. 86, 220024, Minsk, Belarus

The results of investigation of optical constant changes for SOG -films irradiated with light ions are presented. It was shown that ion implantation is effective method for modification of optical properties of SOG-films.

ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ТОПОГРАФИЮ И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ГРАФИТА

Е.А. Лигачева¹, С.Я. Бецофен¹, И.Н. Пашков¹, И.В. Родин¹, О.В. Кустова¹, Е.В. Гостев²,
А.Е. Лигачев³, В.В. Затекин⁴, В.С. Куликаускас⁴

¹Московский авиационный технологический институт им. К.Э.Циолковского, г. Москва
Центр наноструктурных материалов и покрытий

Белгородского государственного университета, г. Белгород

³Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, г. Москва, carbin@yandex.ru

⁴Научно-исследовательский институт ядерной физики.
Московский государственный университет, г. Москва

Исследована элементный состав и структура приповерхностных слоев, после облучения графита ионами аргона, азота, олова, титана и свинца, а также топография межфазной поверхности медь-графит после проведения экспериментов по смачиванию облученной поверхности графита медью.

Введение

При исследовании смачивания жидкостями поверхности твердого тела большую роль играет рельеф поверхности твердого тела, по которому происходит перемещение жидкости и химический его состав. Для исследования влияния этих факторов на процессы смачивания и растекания была выбрана модельная система «медь — графит». Поверхность графита облучали ионами Ar, N, Ti, Sn, Pb (энергия ионов 30 кэВ, доза $1-3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$), которые отличаются друг от друга массой и степенью взаимодействия с углеродом.

Методика эксперимента

Топографию поверхности графита исследовали с помощью растрового электронного микроскопа высокого разрешения Quanta FEG, элементный состав — методом резерфордского обратного рассеяния (POF, ионы гелия, 2 МэВ, скользящая геометрия), структуру приповерхностного слоя — с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 на отфильтрованном медном излучении. В качестве образцов для исследования был выбран графит марки S7 (произведен в Японии).

Облучение графита осуществляли с помощью плазменного источника ионов с полым катодом, созданного в Институте электрофизики УРО РАН (г Екатеринбург) под руководством проф. Н.В. Гаврилова, в вакууме не хуже $3-5 \cdot 10^{-4} \text{ мм рт ст}$

Результаты экспериментов и их обсуждение

Глубина проникновения ионов Sn, Pb и Ti не превышает 100 нм (рис.1 а,б,в). Что касается ионов аргона, азота, то их глубина проникновения в графит колеблется от 60 до 80 нм [1].

Исследование структуры в приповерхностном слое графита после его облучения ионами металлов показали, что заметных изменений таких параметров структуры графита, как межслоевое расстояние и параметра L_c , в приповерхностном слое толщиной 2-3 мкм не происходит (значения этих параметров лежат в пределах ошибки обработки рентгеновских спектров). Появление следов Ni, Mo, W на поверхности графита связано с частичным распылением облучаемыми ионами дер-

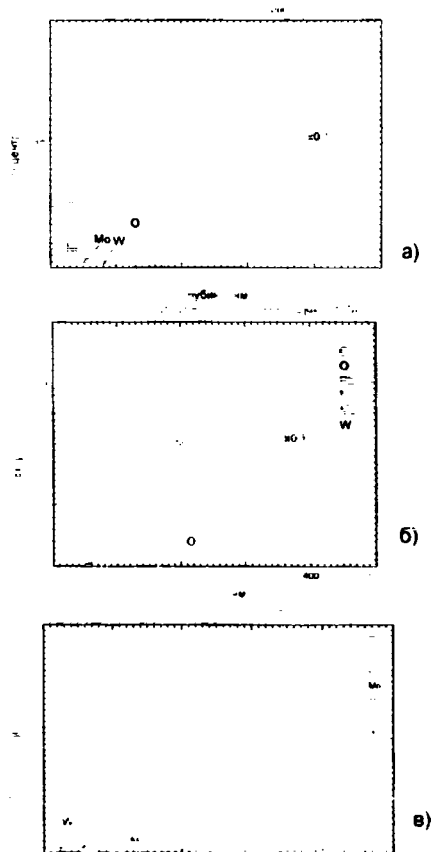


Рис.1. Изменение концентрации ионов Sn, Pb и Ti (энергия ионов 30 кэВ, доза $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) в приповерхностном слое облученного графита

жателя (изготовленного из нержавеющей стали) образцов графита.

После проведения экспериментов по смачиванию при комнатной температуре капля меди отделялась от графита и с помощью электронной микроскопии исследовалась ее поверхность, контактировавшая с графитом (рис.2).

Периметр смачивания имеет овальную или почти круглую форму для всех капель меди, которые формировались на поверхности графита облученного графита. Области меди, не контактировавшие с поверхностью графита, так же имеются на поверхностях капли, контактировавшей с

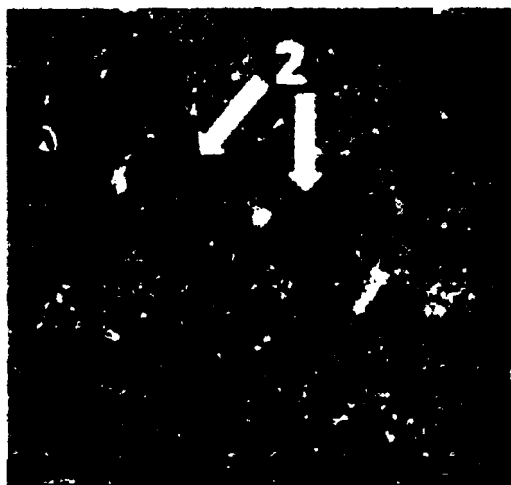


Рис.2. Поверхность твердой капли меди, контактировавшая с графитом при температуре 1200°C (а, б, в - облучение ионами аргона, г - облучение ионами свинца).

облученной поверхностью. Особенно это хорошо наблюдается в случае смачивания медью графита, облученного ионами Рb (рис.2г). Площадь поверхности «взаимодействия» графита с медью невелика и составляет не более 5-8% от общей площади контакта «капля – графит». На фотографиях хорошо видны значительные по объему фрагменты графита (размером 20-40 мкм), оторванные от поверхности смачивания вместе с затвердевшей каплей в результате «взаимодействия» графита на этом участке с медью.

Только на межфазной поверхности «медь – облученный ионами олова графит» в порах фрагментов графита (рис.3а), «провзаимодействовавших» с медью, обнаружены ультрамелкодисперсные частицы меди 2 (рис.3б) диаметром ~ 500 нм (рис.3в).

Возможный механизм формирования таких частиц – их рост из паров меди на центрах кристаллизации, которыми могут служить пары оло-

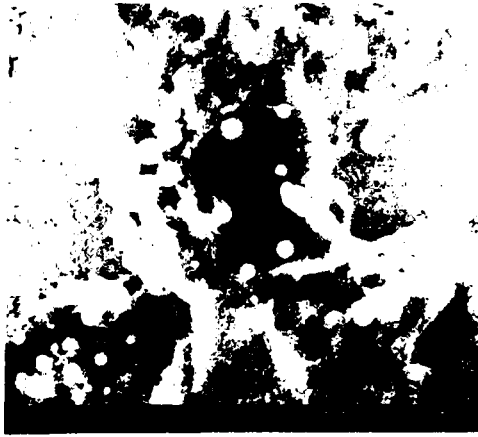
1 - периметр смачивания, 2 - области меди, не контактировавшие с поверхностью графита, 3 - фрагменты графита, «взаимодействовавшие» с жидкой медью во время контакта жидкой меди и графита и отделившиеся вместе с каплей, 4 - рельеф поверхности меди, контактировавшая с графитом, где отсутствует взаимодействие графита и меди.

ва (олово взаимодействует с медью и его $T_{\text{кип}}=2000^{\circ}\text{C}$, эксперименты по смачиванию выполнялись при $T=1200^{\circ}\text{C}$).

Заключение

Исследованы структура и элементный состав приповерхностного слоя графита после его облучения ионами Ar, N, Ti, Sn, Pb. Установлено, что ионы металлов проникают на глубину не более 100 нм, структура приповерхностного слоя графита толщиной 2-4 мкм практически не меняется. В порах приповерхностного слоя графита, облученного ионами олова обнаружены ультрамелкодисперсные частицы меди.

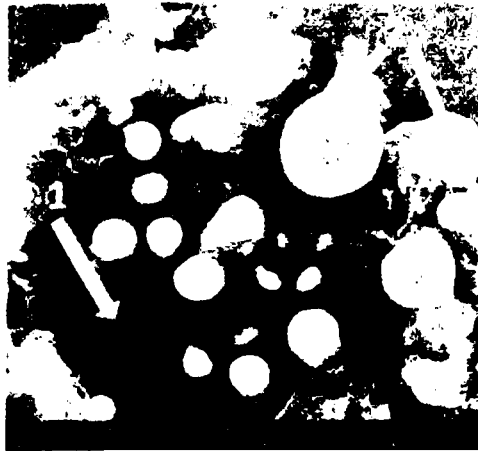
Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 07-08-00766а). Авторы благодарят к.т.н. Быценко О.А за помощь в изготовлении образцов и проф. Колобова Ю.Р. за возможность проведения исследований на растровом электронном микроскопе.



а



в



б

Рис 3 Ультрамелкодисперсные частицы меди в порах приповерхностного слоя графита, облученного ионами Sn: 1 – графит, 2- частицы меди.

Литература

1. М.Иванов, Н.Гаврилов и др. Влияние облучения ионами азота на свойства пиролитического графита. Труды 7-ой межд. Конференции «Взаимодействие излучения с твердым телом» 26-28 .09.2007, Минск, Беларусь, с.251-253.

INFLUENCE OF AN ION IRRADIATION ON TOPOGRAPHY AND ELEMENT STRUCTURE NEAR SURFACE LAYER OF GRAPHITE

E.A. Ligacheva¹, S.J. Betsofen¹, I.N. Pashkov¹, I.V. Rodin¹, O.V. Kustova¹, E.V. Gostev², A.E. Ligachev³, V.V. Zatekin⁴, V.S. Kulikauskas⁴

¹Moscow aviation technology institute by K.E.Tsiolkovskogo, Moscow

²Center of nanostructure materials and coverings of the Belgorod state university, Belgorod

³Institute general physics it. A.M.Prohorova of the Russian Academy of Science. Moscow, carbin@yandex.ru.

⁴Institute of nuclear physics. The Moscow state university, Moscow

The topography of an interphase surface «copper-graphite» after carrying out of experiments on wetting the irradiated surface of graphite by liquid copper and concentration of chemical elements in near surface layer of graphite after irradiation of graphite ions of argon, nitrogen, tin, titan and lead is investigated.

МАГНИТОТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИИМИДА, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ КОБАЛЬТА И МЕДИ

Ф.А. Нажим¹⁾, М.Г. Лукашевич¹⁾, В.В. Базаров²⁾, Р.И. Хайбуллин²⁾, В.Б. Оджаев¹⁾

¹⁾ Белорусский государственный университет, пр. Ф. Скорины 4, 220050 Минск, Беларусь
e-mail: phys74@yahoo.com

²⁾ Казанский физико-технический институт, Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия
e-mail: rik@dionis.kfti.knc.ru

Магнитосопротивление тонких (40 нм) пленок полиимида, имплантированного ионами Co^+ and Cu^+ в интервале доз $2,5 \times 10^{16}$ – $1,25 \times 10^{17}$ см⁻² при плотности ионного тока $j = 4, 8$ и 12 мкА/см² исследовано при 4,2 К в магнитном поле до 5 Тл. На изоляционной стороне перехода диэлектрик-металл ($D < 1,0 \times 10^{17}$ см⁻², $j = 4$ мкА/см²) монотонное магнитосопротивление обусловлено рассеянием на доменных стенках. При имплантации дозами ($D \geq 1,25 \times 10^{17}$ см⁻² и $j > 8$ мкА/см²) на металлической стороне в режиме слабой локализации магнитосопротивление меняет знак с отрицательного на положительное в сильном поле из-за вклада анизотропного магниторезистивного эффекта.

Введение

Композиционные материалы, в частности представляющие собой изолирующую или проводящую матрицу с включенными в нее магнитными кластерами, во внешнем магнитном поле показывают ряд необычных гальваномантных свойств, представляющих интерес, как с фундаментальной, так и с практической точек зрения [1-3]. Являясь эффективным методом модификации электрических характеристик твердых тел ионная имплантация при имплантации ионов металла позволяет синтезировать наноструктурные композиционные материалы по обе стороны перехода диэлектрик-металл. Отметим также, что в гранулированных конденсированных средах с магнитным упорядочением наблюдается широкий спектр магнитных микроструктур и связанных с этим метастабильных состояний, приводящих к сложным для описания явлениям переноса заряда вследствие наличия рассеяния на доменных стенках и эффектам тренировки: а именно зависимости как магнитных, так и магнитотранспортных свойств таких сред от магнитной предистории. [4].

Методика эксперимента

Пленки полиимида (ПИ) толщиной 40 нм были имплантированы ионами Co^+ и Cu^+ энергией 40 кэВ в интервале доз $2,5 \cdot 10^{16}$ – $1,25 \cdot 10^{17}$ см⁻² при плотностях ионного тока $j = 4, 8$ и 12 мкА/см² в остаточном вакууме 10^{-5} Торр на имплантаторе ИЛУ-3. Омические контакты были нанесены на поверхность и торцевые срезы образцов серебряной пастой на оксидной основе, обеспечивая хороший контакт медной проволоки с имплантированным слоем. Все измерения поперечного МС проведены на линейном участке вольтамперной характеристики при температуре 4,2 К и сканировании магнитного поля в двух направлениях в интервале до 5 Тл. МС измерялось при двух ориентациях магнитного поля и плоскости пленки, а именно: поле перпендикулярно и параллельно плоскости пленки при взаимно перпендикулярной ориентации протекающего тока и внешнего магнитного поля.

Результаты и их обсуждение

Проведенное нами ранее [5] изучение температурных зависимостей сопротивления этих

образцов показало, что имплантация ионов кобальта в полиимид приводит к существенному уменьшению сопротивления и наблюдению перехода диэлектрик-металл. Так с увеличением дозы и плотности ионного тока величина удельного сопротивления имплантированных кобальтом пленок уменьшается почти на три порядка величины и при имплантации максимальной дозой и током 8 мкА/см² наблюдается переход диэлектрик-металл. При этом электронные процессы транспорта в диэлектрическом режиме достаточно хорошо описываются в рамках теории межкластерного туннелирования, а на металлической стороне – теорией слабой локализации.

Типичный для диэлектрического режима переноса электронов вид магнитолевой зависимости МС при $T = 4,2$ К для образца имплантированного дозой $D = 7,5 \cdot 10^{16}$ см⁻² при измерении когда магнитное поле перпендикулярно и параллельно плоскости пленки приведены на рис. 1 а и б. На вставках показаны магнитолевые зависимости в слабом магнитном поле.

Наиболее характерными чертами этой зависимости являются отрицательный знак эффекта, наличие экстремальных точек и практически линейная зависимость от поля. Несмотря на то, что показатель степени температурной зависимости сопротивления в диэлектрическом режиме переноса в области гелиевых температур свидетельствует о межкластерном туннелировании электронов, тем не менее, характерных для туннельного МС гистерезисных пиков в магнитном поле, равно коэрцитивной силе [6], при сканировании поля в двух направлениях не наблюдается. Кроме того, при повторном увеличении поля в том же направлении пиков МС не наблюдается, а изменение направления поля на противоположное приводит к их появлению. Видно также, что в случае перпендикулярной ориентации магнитного поля и плоскости пленки минимум сопротивления наблюдается в значительно большем поле $B_m \approx 0,25$ Тл, в то время как при параллельной – $B_m \approx 0,12$ Тл.

Отметим также, что наличие в этом режиме переноса электронов так называемого эффекта тренировки, который наблюдалось ранее в магнитотранспортных характеристиках тонких гранулированных пленок, например в пленках CoFe-AgCu [4], ниже объемного магнитного перколяционного

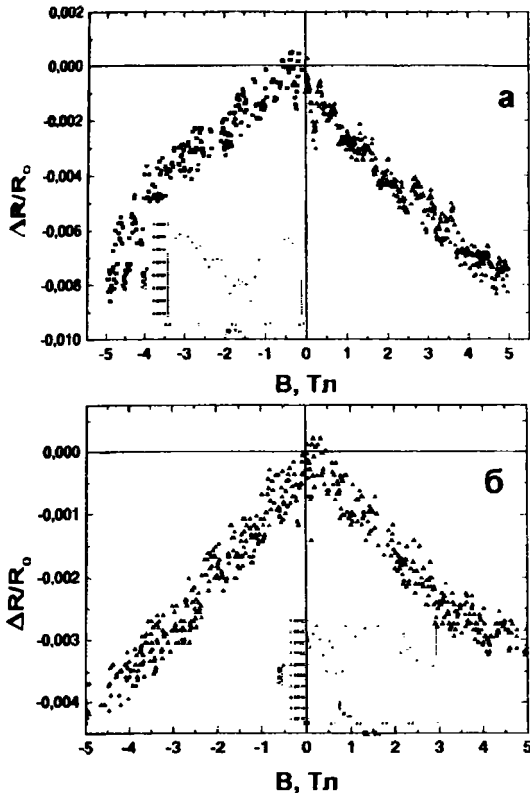


Рис. 1. МС образца ПИ, имплантированного ионами кобальта дозой $D = 7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при $T = 4,2 \text{ K}$. Магнитное поле перпендикулярно плоскости пленки (а) и параллельно ей (б). На вставке показан начальный участок в поле до 0,5 Тл

порога. Эти закономерности наблюдались при многократном изменении направления магнитного поля, однако вследствие разброса величин измеряемого в магнитном поле сопротивления из-за гранулярности проводящего слоя и проявления шума Баркгаузена в электрических измерениях надежно зафиксировать эффект тренировки не удается.

В диэлектрическом режиме переноса заряда отрицательный магниторезистивный эффект теоретически предсказывается не только для туннелирования электронов между магнитными кластерами, но и при учете интерференционных процессов в процессе прыжкового транспорта с переменной длиной прыжка [7,8], а также в приближении эффективной среды [9]. В этих случаях он имеет линейную и монотонную зависимость от величины магнитного поля. Немонотонная зависимость МС от поля и наличие эффектов тренировки, являющихся следствием в изменении доменной структуры магнитоупорядоченной среды во внешнем магнитном поле, позволяет исключить предложенные выше теоретические модели отрицательного МС для его описания в модифицированных имплантацией ионов кобальта полимерных пленках.

Отмеченные выше особенности МС пленок полиимда, имплантированных ионами кобальта, определяются гранулярностью формирующейся при имплантации магнитной структуры, и вкладом необратимых процессов намагничивания, таких как движение доменных стенок или процессов

перемагничивания (изолированные ферромагнитные нанокластеры или нескомпенсированные магнитные моменты антиколлениарной ориентации). Эти компоненты магниторезистивного эффекта в геометрии эксперимента, когда магнитное поле перпендикулярно току, не зависят от направления спонтанной намагниченности модифицированного слоя полимерной пленки и в слабых магнитных полях являются отрицательными.

На металлической стороне перехода диэлектрик-металл при $T = 4,2 \text{ K}$ проводимость модифицированных образцов определяется процессами слабой локализации. При этом в сформированном имплантацией карбонизированном слое образуется лабиринтоподобная квазисплошная магнитная пленка, из-за увеличения размеров наночастиц кобальта и их агломерации при увеличении дозы имплантации, показывающая ферромагнитные свойства при гелиевой температуре [10]. Типичное для режима слабой локализации МС в случае перпендикулярной ориентации поля и плоскости пленки показана на рис. 2.

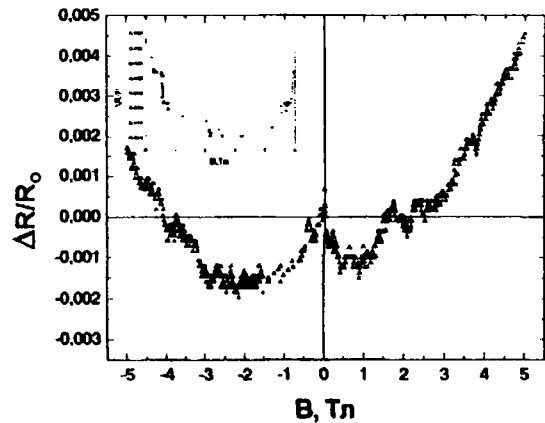


Рис. 2. МС ПИ, имплантированного дозой $D = 1,25 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в режиме слабой локализации при $T = 4,2 \text{ K}$ и перпендикулярной ориентации поля и плоскости пленки. На вставке эта же зависимость при параллельной ориентации.

Такая зависимость сопротивления от магнитного поля может быть объяснена вкладом двух компонент в измеряемый эффект, а именно: магниторезистивным эффектом из-за подавления внешним полем процессов слабой локализации для которых характерно уменьшение сопротивления в магнитном поле и анизотропного магниторезистивного эффекта вследствие наличия ферромагнетизма образцов на металлической стороне перехода. Действительно, полное подавление процессов слабой локализации приводит к насыщению отрицательной компоненты магниторезистивного эффекта, а дальнейшее его уменьшение обусловлено ростом положительной компоненты. В случае параллельной ориентации поля и плоскости пленки, как видно из вставки на рис. 2, перехода к положительному МС еще не наблюдается, что может быть связано с проявлением размерного эффекта в режиме слабой локализации или разной величиной и зависимостью анизотропного магнитосопротивления от внешнего магнитного поля.

Изучение температурных зависимостей сопротивления полиимида, имплантированного ионами меди показало, что независимо от режима имплантации они имеют отрицательный наклон, т.е. все образцы находятся в режиме с диэлектрическим переносом заряда и квазисплошной проводящей пленки меди и графита в отличие от имплантации кобальта не наблюдается. Отсутствие перехода диэлектрик-металл при имплантации ионов меди может вызываться блокировкой p-электронов атомами меди, встраивающимися между графитовым и плоскостями [11], в то время как хорошо известно каталитическое действие атомов кобальта на процессы графитизации углерода [12]. В таких образцах измерить магниторезистивный эффект не удалось. В этом случае он был меньше разброса экспериментальных точек (около 0,8%) из-за гранулярности проводящего слоя.

Заключение

Как в диэлектрическом, так и в металлическом режимах переноса электронов магниторезистивный эффект при $T = 4,2$ К в пленках полиимида модифицированных имплантацией магнитных ионов кобальта отрицателен. При этом на диэлектрической стороне перехода он имеет монотонную зависимость от магнитного поля вследствие рассеяния электронов доменными стенками с максимумами при $B_m \approx 0,25$ Тл и $B_m \approx 0,12$ Тл при параллельной и перпендикулярной ориентации поля и плоскости пленки соответственно. На

металлической стороне перехода в режиме слабой локализации наблюдается смена знака магниторезистивного эффекта с отрицательного на положительный вследствие вклада двух компонент: отрицательного компонента эффекта вследствие подавления внешним полем процессов слабой локализации и положительной компоненты анизотропного МС.

Литература

1. X. Battle, A. Labarta // J.Phys. D: Appl. Phys. – 2002. – Vol. 35. – P. R15.
2. Нараев Э. Л. //УФН. , 1984.Т.166, №8- С. 833.
3. McGuire T. R., Potter R. I. // IEEE Trans. on Magnetics. – 1975. Vol. 11, № 4. – P. 1018.
4. Franko V, Battle X.// Eur Phys J B.- 2000 - P. 43.
5. Popok V., Lukashevich M., Lukashevich S., Khaibulin R., Bazarov V. // Surface Science – 2004. – Vol. 566 – 568P, – P. 327.
6. Holdenried M., Micklitz H. //Eur. Phys J. – 2000. – Vol. B 13. – P. 205.
7. Альштулер Б. Л., Аронов А. Г., Хмельницки Д. Е.//Письма в ЖЭТФ. – 1982. – Т. 36, № 5. – С. 157 .
8. Schirmacher W.// Phys. Rev. B. – 1989. – Vol. 41, № 4. – P. 2461.
9. Raich M. E., Wessels F. //Phys. Rev. B. – 1993. – Vol. 43, № 23. – P. 15609.
10. Lukashevich MG, Battle X, Labarta A, Popok VN, Zhikharev VA, Khaibullin RI, Odzhaev VB. Nucl Instr Meth B, 2007.-257: 589.
11. В.Д. Андреева, Т.П. Степанова.// Письма в ЖТФ, - 2002.- 28, №18,- С. 18.
12. J. Jiao, S. Seraphin. //J. Appl. Phys.- 1998.- 83 P. 2442.

MAGNETOTRANSPORT PROPERTIES OF POLYIMIDE IMPLANTED BY COBALT AND COPPER IONS

F.A. Naim¹⁾, M.G. Lukashevich¹⁾ V.I. Nuzdin²⁾ R.I. Rhaibullin²⁾ V.B. Odzaev¹⁾

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

e-mail: phys74@yahoo.com

²⁾Kazan Physical-Technical Institute, Sibirski trakt 10/7, 420029 Kazan Russia

e-mail: rik@dionis.kfti.knc.ru

Magnetoresistance of thin (40 μm) polyimide films implanted by Co^+ and Cu^+ ions in the fluence range $2,5 \cdot 10^{16}$ – $1,25 \cdot 10^{17}$ cm^{-2} at ion current density $j = 4, 8$ и $12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ have been investigated at 4,2 K in magnetic field up to 5 T. For the samples on insulating side of the insulator to metal transition ($D < 1,0 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$, $j = 4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), a non-monotonous dependence of resistance in an increasing external magnetic field is observed due to domain walls and magnetic clusters scattering. For the samples implanted with fluences $D \geq 1,25 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$ and $j \geq 8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ on the metallic side in the regime of weak localization magnetoresistance change sign from negative in a weak magnetic field to positive because of addition contribution an anisotropic magnetoresistance. No magnetoresistance was found in the samples implanted by Cu^+ ions.

ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СМАЧИВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТА ЖИДКОЙ МЕДЬЮ

И. Пашков¹, О. Кустова¹, И. Родин¹, Н. Гаврилов², Д. Емлин², А. Лигачев³, Е. Голосов⁴

¹Московский авиационный технологический институт им. К.Э.Циолковского, г. Москва

²Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург

³Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН. carbin@yandex.ru

⁴Центр наноструктурных материалов и покрытий
Белгородского государственного университета, г. Белгород

На процессы смачивания и растекания жидкости по поверхности твердого тела оказывают влияние рельеф поверхности и элементный состав приповерхностного слоя. Авторами выполнены эксперименты по исследованию влияния облучения ионами газов (N) и металлов (Ti) поверхности графита на смачивание её жидкой медью. Так как медь и графит не взаимодействуют друг с другом, они выбраны в качестве модельных материалов. Доза облучения изменяется от 10^{16} до 10^{17} см⁻². Поверхность графита и межфазная граница медь – графит изучены с помощью растровой электронной микроскопии высокого разрешения. Краевой угол смачивания определяли с помощью метода лежащей капли. Установлено влияние ионного облучения на характер межфазной границы медь – графит и краевой угол смачивания.

Введение

Как известно, на процессы смачивания и растекания в системе твердое тело–жидкость влияют рельеф поверхности, элементный состав смачивающей жидкости и поверхности смачиваемого материала. Ионное облучение позволяет изменять как структуру поверхности смачивания, так и её элементный состав. Поэтому, в настоящей работе в качестве модельной системы были выбраны графит и медь, а легирующими элементами — легкий по массе элемент азот (не взаимодействующий с медью) и Ti, который взаимодействует как с медью, так и с графитом, что позволяет оценить влияние данных легирующих элементов на процессы смачивания жидкой медью поверхности графита после её облучения данными ионами.

Методика эксперимента

Облучение поверхности графита (графит S7, произведен в Японии) ионами N и Ti осуществляли с помощью плазменного источника ионов с полым катодом (создан в Ин-те электрофизики УрО РАН) [1]. Элементный состав приповерхностного слоя определялся с помощью метода резерфордского обратного рассеяния α -частиц. Топография поверхности графита и положение границы капли на графите исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа высокого разрешения Quanta FEG. Смачивание поверхности графита (размеры образца 12x10x4 мм) жидкой медью (вес капли ~ 0,1 г, T=1100°C, вакуум 1×10^{-3} - 1×10^{-2} Па) определяли на специально сконструированной установке методом лежащей капли (рис. 1).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Топография поверхности графита до и после облучения представлена на рис.2,3. С ростом дозы облучения (и, соответственно, увеличением вклада в изменение топографии поверхности графита процессов ионного распыления) увеличивается площадь поверхности, покрытая кратерами, трещинами и существенно изменяется её шероховатость. Особенно это заметно, когда доза облучения достигает 1×10^{17} см⁻².

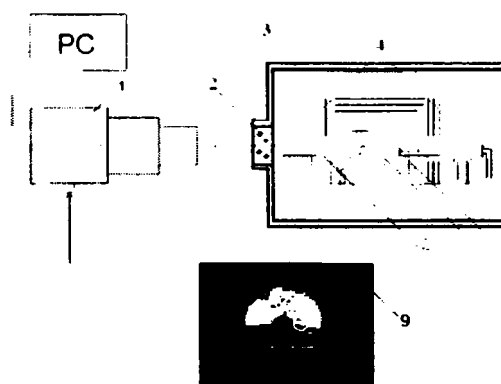


Рис.1 Схема установки для исследования смачивания и растекания.

1 - цифровая фотокамера, подсоединенная к компьютеру; 2 - тугоплавкое стекло; 3 - вакуумная камера; 4 - экраны; 5 - термopара; 6 - нагреватель; 7 - образец; 8 - подставка; 9 - фото капли жидкой меди на поверхности графита.

Тип иона существенно не влияет на величину краевого угла смачивания графита жидкой медью (см. табл.).

Доза облучения см	Тип иона	
	Ti Угол смачивания θ , град.	N Угол смачивания θ , град.
Необлученный графит	120	120
2×10^{14}	128	-
5×10^{16}	135	-
1×10^{17}	134	133
1×10^{18}	-	140

После облучении графита дозой ионов более чем 5×10^{16} см⁻² наблюдается увеличение величины краевого угла смачивания примерно на $\sim 10^\circ$.

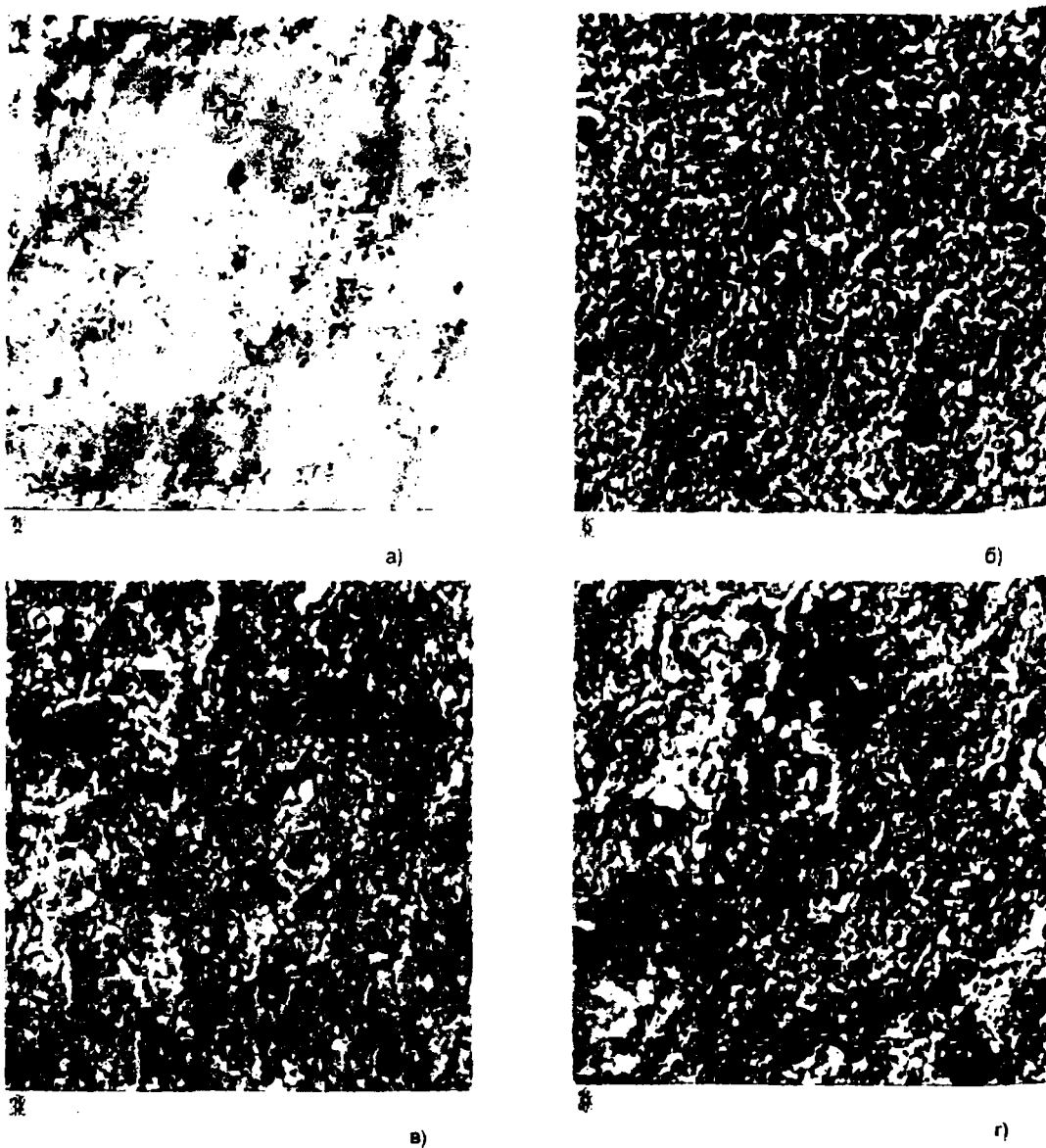


Рис 2 Поверхность графита после облучения ионами титана: а – не облученная поверхность, б- 2×10^{14} , в- 5×10^{16} , г- 1×10^{17} см⁻²

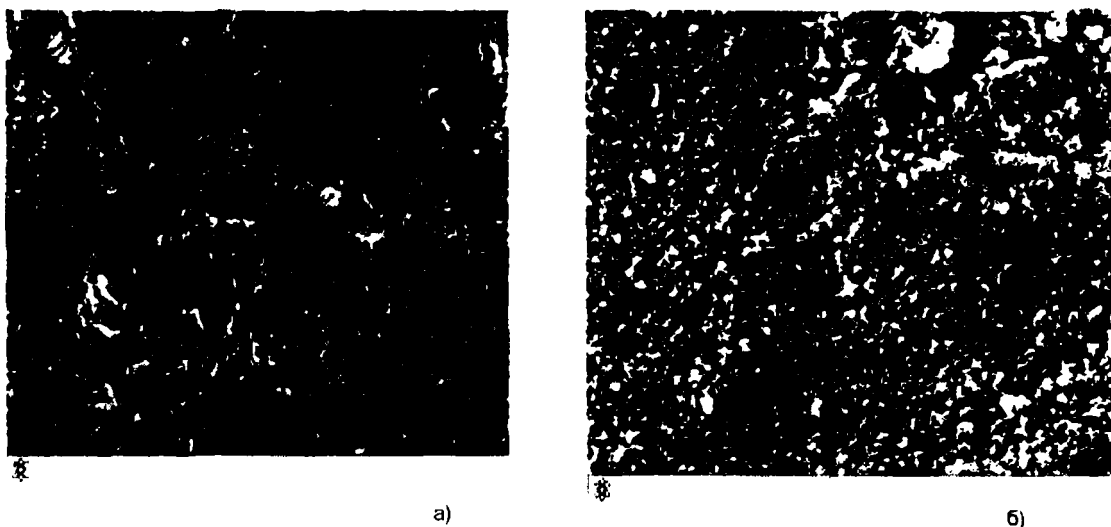


Рис 3 Поверхность графита после облучения ионами N: а- 1×10^{17} ; б- 1×10^{18} см⁻²

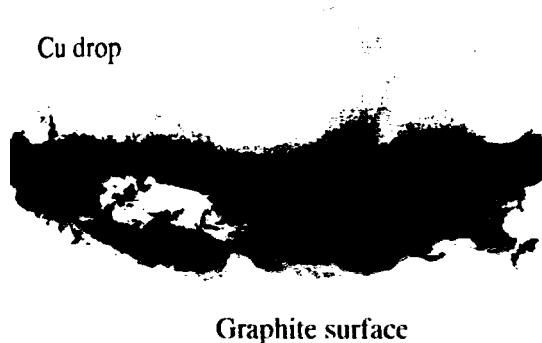


Рис. 4. Фрагмент границы смачивания медью поверхности графита. На первом плане сферическая микрокапля диаметром 1-2 мкм, расположенная на боковой поверхности медной капли рядом с границей смачивания графит-медь. Макро- и микрокапли — твердые.

Практически рядом с границей смачивания обнаружены микрокапли меди, образовавшиеся на поверхности большой капли (рис.4).

Также на поверхности графита, после его предварительного облучения ионами титана, хорошо видна «кольцевая зона», опоясывающая весь периметр смачивания и структура которой (точнее её шероховатость) отличается от структуры поверхности, не контактировавшей с жидкой медью в процессе смачивания (возможно эта «кольцевая зона» равняется площади отекания жидкой меди при кристаллизации капли) (рис.5). Такая зона не наблюдается на поверхности графита (облученной ионами азота) после проведения экспериментов по смачиванию.

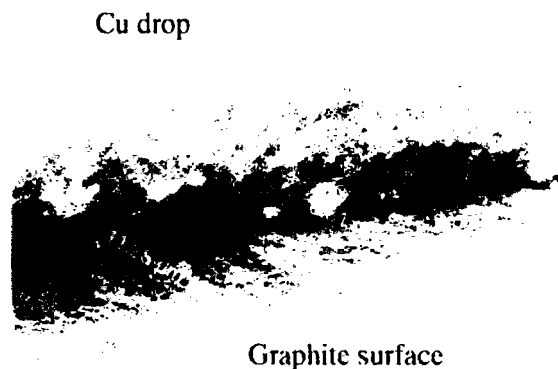


Рис 5. Кольцевая зона» толщиной от 8 до 11 мкм вокруг капли меди на поверхности графита, облученного ионами Ti; 1×10^{17} см⁻²

Заключение

Изучено влияние ионного облучения поверхности графита на смачивание её жидкой медью. Установлено влияние рельефа облученной поверхности на параметры смачивания и топографию поверхности смачивания.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №08-07-00766). Авторы благодарят за помощь в изготовлении образцов к.т.н. А.Ф. Львова и проф. Ю.Р. Колобова за предоставленную возможность в проведении исследований на растровом электронном микроскопе.

Список литературы

1.М.Б.Иванов, Н.В.Гаврилов и др. Влияние облучения ионами азота на свойства пиролитического графита. Сб. Трудов 7-й межд. Конф. Взаимодействие излучений с твердым телом. Минск, 26-28 сентября 2007г. с.251-253.

EFFECT OF ION IRRADIATION UPON INTERACTION BETWEEN THE MELT OF COPPER AND THE SOLID SURFACE OF CARBON

I.Pashkov,¹ O. Kustova¹, I.Rodin¹, N.Gavrilov², R.Emlin³, A. Ligachev³, E.Golosov⁴
1-Moscow Aviation - Technology Institute K.E.Tsiolkovskii by name, Moscow, Russia.

2- Institute of Electrophysicists UrD of the Russian Academy of Science, Ekaterinburg, Russia.

3-Center of natural-scientific researches of Institute of the General Physics of the Russian Academy of Science, Moscow., Russia, carbin@yandex.ru

4-Belgorod State University, Belgorod, Russia

The main requirement of brazing processes is necessity of wetting of the melt on base metal surface. This phenomenon depends on surface tensile of components and the bond between liquid and solid phases. There are different ways to change wettability. Authors have made an attempt to influence on wetting by ion implantation allowing modification of solid surface and alloying this one with different elements from a neutral gas to active elements as titanium. Model materials as carbon and copper have been chosen. The influence of dose up to 10^{17} ions per sq. cm and types of elements titanium and nitrogen has been studied. The surface in the area of the interaction bond and the copper drop has been investigated in different cases and conditions of wetting. The fact of possibility to influence of wetting angle and interaction by ion implantation of active element has been found out.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ VT-22, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ W⁺ и Mo⁺

А.Д. Погребняк^{1,4}, С.Н. Братушка^{1,4}, Н. Левинтант², Н.К. Ердыбаева³, Л.В. Маликов^{1,4}

1) Сумский институт модификации поверхности, а/я 163, Сумы, 40030, Украина;
e-mail: apogrebnyak@simp.sumy.ua;

2) Division Surface Layer, Institute of Fundamental Technological Research, PAS,
00-049 Warsaw, Swietokrzyska 21, Poland;

3) Восточно-Казахстанский государственный технический университет (ВКГТУ),
г. Усть-Каменогорск, Казахстан;

4) Отдел пучковой модификации поверхности, Г.В. Курдюмова Институт металлофизики
НАН Украины, Сумы.

С помощью методов обратного рассеяния ионов (POP) гелия и протонов, растровой электронной микроскопии (SEM) с микроанализом EDS, WDS, протонами (ионами) индуцированного рентгеновского излучения (PIXE), рентгенофазового анализа (XRD) в геометрии скользящего луча (0,5°), мессбауэровской спектроскопии (MS), исследования на твердости и модуля упругости, износа при трении цилиндра по плоскости, исследования коррозионной стойкости в солевом растворе были исследованы образцы VT-22. Обнаружено увеличение твердости почти в 2 раза, уменьшение износа и повышение усталостной прочности за счет формирования мелкодисперсных (наноразмерных) фаз нитридов, карбонитридов и интерметаллидов.

Введение

Ионная имплантация поверхности, как способ поверхностного легирования показывает, что этот метод эффективно влияет на целый комплекс физико-механических свойств и характеристик материала. В последнее время большее распространение получила двойная имплантация как газов, так металлов, что обеспечивает иной характер изменения свойств, деформационного рельефа, условий трещинообразования, электрохимических и коррозионных свойств [1-4]. В ряде работ [5,6] было показано, что двойная имплантация в титановые сплавы Cu-Ni, Fe-Zr приводит к изменению микротвердости, что связано с упрочнением поверхностного слоя за счет образования мелкодисперсных карбидов, оксикарбидов [8-14]. Результаты исследования влияния двойной имплантации на физико-механические и химические свойства опубликовано незначительно. Поэтому исследование влияния двойной имплантации ионов W-Mo; W-Zr; N-Ni; N-W на изменение физико-химических свойств и их эксплуатационные характеристики титановых сплавов VT-22 представляет научный и практический интерес.

Влияние высокодозной имплантации на свойства титановых сплавов

Исследование состояния термической стабильности, полученного в результате двойной имплантации, показывает, что диффузионные процессы при температуре 550 °С проходят активно. Однако при этом интенсивность пика Mo не очень велика. Следует также отметить то, что пределы обнаружения элементов методами EDS и PIXE различаются из-за различия глубин проникновения электронов и ионов (гелия). Именно поэтому и наблюдаются некоторые отличия в результатах анализа. Точная информация о содержании W и Mo была получена с помощью POP – анализа, путем построения профилей элементов. Изменение формы профиля с изменением дозы ионов (увеличение) можно проследивается теоретически при наложении определенных ус-

ловий - отсутствие селективного распыления атомов матрицы, радиационное распухание вещества мишени считается пренебрежимо малым, формы профиля близки к гауссовой, отсутствует диффузия примесей. Тогда профили распределения элементов по глубине описываются формулой:

$$dN(x) = \frac{J}{\sqrt{2\pi}} \Delta R_p e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x - S}{\Delta R_p} \right)^2} dx \quad (1)$$

u – скорость распыляемой поверхности; J – плотность потока ионов; N – концентрация примеси; S – коэффициент распыления; x – глубина

При увеличении дозы ионов профиль распределения от гауссовой формы трансформируется в полочную. Увеличение дозы свыше $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² не приводит к увеличению концентрации внедренных атомов.

На поверхности сплава не обнаружено кратеров как при имплантации TiNi ионами N с энергией от 60 до 90 кэВ и плотностью ионного тока до десятых долей миллиампера. Результаты фазового анализа, проведенного на образцах VT-22 показали, что состав состоит из: α -Ti; β -Ti; Al_3Ti , а также фаза $Al_{0,6}Cr_{0,07}Ti$; $Al_3Ti_{0,8}V_{0,2}$. (табл. 1).

Как видно из результатов, представленных в таблице 1, максимальная концентрация ионов W составляет около 11 ат.% и находится вблизи поверхности на глубине около 5 нм, а концентрация Mo составляет 13 ат.% и ее максимум расположен на глубине (15-20) нм.

Исследование исходных и облученных образцов позволяет сделать вывод о том, что при облучении VT-22 ионами W и Mo происходит перераспределение интенсивностей дифракционных линий. Основные изменения интенсивностей происходят с фазами $Al_{0,67}Cr_{0,08}Ti$ и Al_3Ti .

При переходе к касательной геометрии (угол 0,5°) в спектрах исходного и обработанного образцов можно выделить только линии, центры тяжести которых соответствуют (100) и (101) α -Ti. Наблюдается уширение линии (101) α -Ti, что указывает на тенденцию увеличения деформации

Таблица 1 - Фазовый состав поверхностного слоя сплава ВТ-22 после ионного легирования Мо и W (доза имплантации $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, энергия 90 кВ)

№	Угол	Меж.плоск.	Отн.интенс.	Фаза	HKL	Угол эт.	Интенсивность
1	21,060	4,2183	15,38	Al_3Ti	002	20,705	15
				$\text{Al}_3\text{Ti}_{0,8}\text{V}_{0,2}$	002	20,747	6
2	24,680	3,6071	33,85	Al_5Ti_2	102	23,643	5
3	35,260	2,5453	18,46	$\alpha\text{-Ti}$	100	35,123	25
4	38,460	2,3406	66,15	$\beta\text{-Ti}$	110	38,514	100
5	39,260	2,2947	46,15	Al_3Ti	112	39,150	100
				$\text{Al}_3\text{Ti}_{0,8}\text{V}_{0,2}$	112	39,345	100
				$\text{Al}_{0,67}\text{Cr}_{0,08}\text{Ti}_{0,25}$	111	39,395	100
6	40,300	2,2378	84,62	$\alpha\text{-Ti}$	101	40,205	100
7	53,200	1,7217	27,69	$\alpha\text{-Ti}$	102	53,051	13
8	57,100	1,6130	72,31	Al_3Ti	1019	56,910	12
				$\text{Al}_{0,67}\text{Cr}_{0,08}\text{Ti}_{0,25}$	112	56,936	5
9	63,460	1,4658	66,15	$\alpha\text{-Ti}$	110	63,007	11
10	71,040	1,3269	100,00	$\beta\text{-Ti}$	211	70,728	17
11	76,800	1,2411	76,92	$\alpha\text{-Ti}$	112	76,293	9
12	93,160	1,0613	18,46	$\alpha\text{-Ti}$	104	92,829	1
13	110,280	0,9395	15,38	$\alpha\text{-Ti}$	211	109,17	4
14	115,320	0,9124	33,85	$\alpha\text{-Ti}$	114	114,42	3

кристаллической решетки $\alpha\text{-Ti}$, обусловленной имплантацией Мо и W

Результаты исследований энергетических спектров обратного рассеяния ионов водорода, полученные на образцах ВТ-22 после имплантации ионов Мо и W дозой $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ представлены на рис. 1. Как видно из спектров, после имплантации в образце наблюдается набор элементов C; O; Al; Ti; V; Fe; Mo; W.

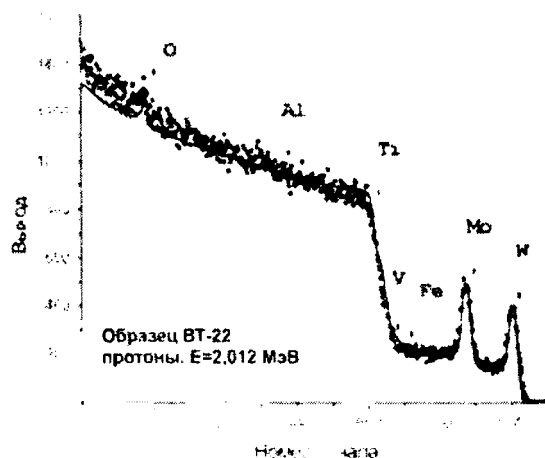


Рисунок 1. Энергетический спектр РОР протонов с энергией $E = 2,012 \text{ МэВ}$, снятых с поверхности покрытия после отжига при 550°C в течение 2 часов.

Термический отжиг, проведенный на образцах ВТ-22 в течение 2 часов (при 550°C) приводит к увеличению глубины проникновения ионов почти в 1,5 раза

На рис. 2 представлен мессбауэровский спектр (МС) измеренный на образце, имплантированном ионами W и Mo (путем напильничной обработки с поверхности образца).

Из рассчитанных парциальных спектров $P(H_0)$, $P(\delta)$ и $P(\epsilon)$, видны небольшие отличия как смещенных значений эффективного поля, так и в парциальных спектрах, свидетельствующие о том, что в результате имплантации ионов W и Mo атомы Fe вошли в качестве примеси в уже существующие фазы (либо образовались в небольшом количестве), например, Al_3Fe , в котором ато-

мы железа находятся в парамагнитном состоянии или из-за малых размеров ($<100 \text{ нм}$) в супермагнитном состоянии, что свидетельствует о локальной неоднородности в ближайшем окружении атомов железа, соответствующей или аморфному состоянию, или наличию большого числа примесей.

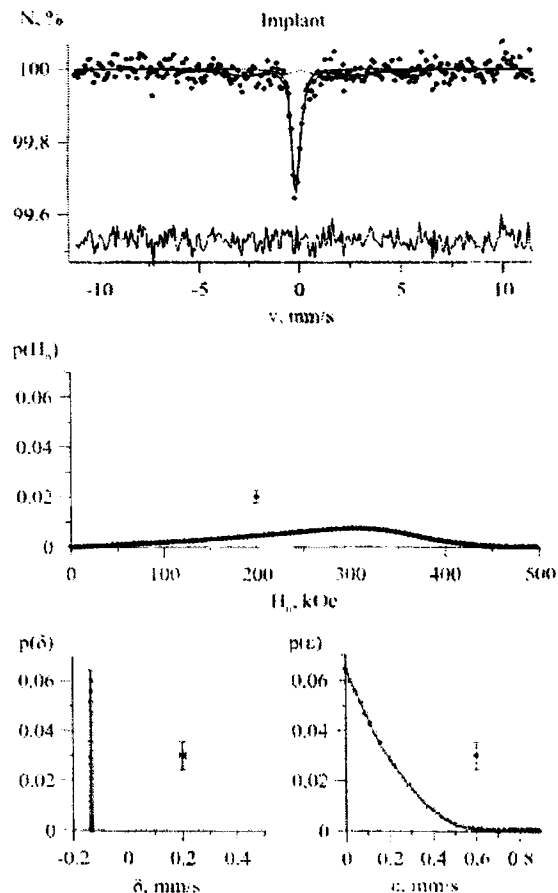


Рисунок 2. Распределения функции эффективного магнитного поля $P(H_0)$ и сдвига $P(\epsilon)$ для мессбауэровского спектра образца ВТ-22 до после имплантации ионов W и Mo дозой $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

В работе были получены диаграммы внедрения до и после имплантации с последующим отжигом. Особенностью данных диаграмм является довольно большое для металла упругое восстановление при разгрузке индентора. Это свидетельствует о низком модуле упругости E при относительно высокой твердости H (величина упругого восстановления определяется отношением E/H). Нагрузка, необходимая для внедрения индентора на глубину 50 нм минимальна для исходного образца (0.8 ± 0.1 мН), увеличивается до ($0.9 + 0.1$ мН) для имплантированного образца и максимальна для имплантированного образца после отжига (1.2 ± 0.1 мН). Это указывает на рост твердости поверхностного слоя после имплантации и отжига. Обращает на себя внимание следующее обстоятельство: для образца после отжига упругое восстановление глубины отпечатка при разгрузке намного больше, чем для исходного образца. Это говорит о том, что рост твердости сопровождался более слабым увеличением модуля. Т.е., твердость после имплантации и отжига увеличилась больше, чем модуль упругости. Результаты определения твердости и модуля упругости при глубинах отпечатков 50, 100 и 150 нм приведены в табл. 2 и 3, а соответствующий график приведен на рис. 3.

Твердость исходного образца слабо уменьшается с ростом глубины отпечатка с 50 до 150 нм. Это обычный масштабный эффект (indentation size effect). Твердость имплантированного слоя несколько выше исходного, особенно на глубине 50 нм.

Таблица 2 - Экспериментальные результаты измерения твердости образца титанового сплава ВТ-22 после ионной имплантации, ГПа

Образец	50 нм	100 нм	150 нм
Исходный	$5,8 \pm 0,8$	$5,8 \pm 0,5$	$5,7 \pm 0,7$
После имплантации	$10,0 \pm 2,5$	$8,3 \pm 2,2$	$7,5 \pm 2,0$

Таблица 3 - Рассчитанные значения модуля упругости образцов титанового сплава ВТ-22 до и после ионной имплантации, ГПа из зависимостей «напряжение-разгрузка»

Образец	50 нм	100 нм	150 нм
Исходный	125 ± 12	129 ± 16	129 ± 16
После имплантации	168 ± 32	147 ± 26	148 ± 34

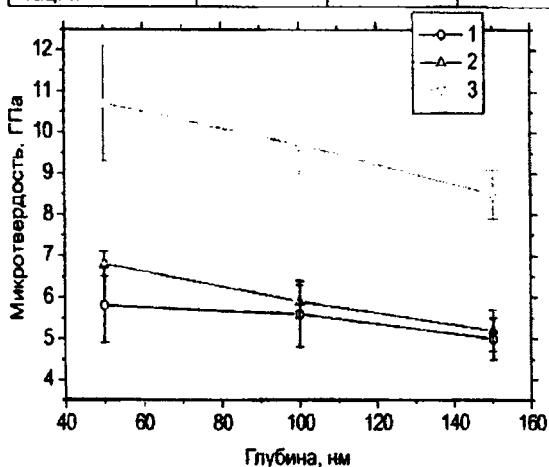


Рисунок 3. Твердость от глубины. 1 - исходный, 2 - имплантация, 3 - отжиг после имплантации

Отжиг после имплантации привел к резкому росту твердости поверхностного слоя. Причем, уменьшение твердости с глубиной происходит более сильно по сравнению с исходным образцом. Это результат влияния ниже лежащего не упрочненного материала.

Исследование ВТ-22 после двойной имплантации W и Mo на стойкость к износу при трении цилиндра по поверхности показали уменьшение износа почти в 15 раз при истирании первых сотен циклов, затем износ начинает увеличиваться, и при 700 циклах выходит на исходный уровень. Исследовались образцы в виде «гантелей» для определения усталостной прочности со статистикой (7-10) образцов на зависимость [23]. После имплантации ионами W и Mo образцы показали увеличение усталостной прочности на 25-30%, а после термического отжига в вакууме при 550°C в течение 2 часов показали увеличение до 60-70% от исходного значения.

По-видимому, это связано с тем, что ионы W многозарядны (средняя зарядность $> 2,4$), что соответствует энергии ионов свыше 180 кэВ. Вследствие этого, R_p (проективный пробег ионов) W оказывается не более 150 нм. Поэтому на поверхности его почти нет. В то же время, интегральный микроанализ, проведенный на поверхности сплава ВТ-22, дает информацию с глубины поглощения энергии электрона около единиц кВ, что соответствует толщине слоя не менее 2,2 мкм, а площадь анализа составляет около 80 мкм^2 .

Результаты исследования спектра PIXE, полученного для образца ВТ-22 после имплантации ионов W, Mo и последующего отжига при 550°C в течение 2 часов представлены на рис. 4. Как видно из спектра и расчета интенсивности пиков элементов, присутствует весь спектр элементов: Al, Zr, Ti, Cr, V, Mo (концентрация последнего по результатам анализа POP вблизи поверхности достигает 38 ат.%). Однако W не видно на спектрах, но появляется пик, связанный либо с Hf или, возможно, Ta.

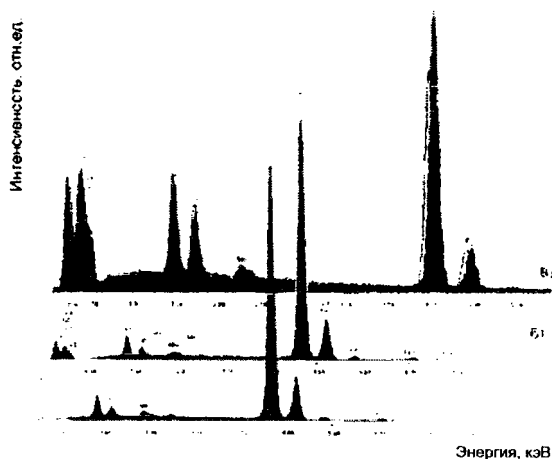


Рисунок 5. Рентгеновские спектры, индуцированные пучками ионов гелия, полученные на образцах ВТ-22 после имплантации ионами W и Mo (а) и последующего отжига при 550°C (б) и имплантированного ионами O'

Выводы

1. При имплантации ионов металлов в сплавы VT-22 рельеф поверхности имплантированных образцов не изменяется. В образцах VT-22 обнаружены α -Ti; β -Ti; фазы $Al_{0,67}Cr_{0,08}Ti$; $Al_3Ti_{0,8}V_{0,2}$. Показано, что при облучении происходит перераспределение интенсивностей дифракционных линий. Основные изменения в интенсивностях происходят с фазами $Al_{0,67}Cr_{0,08}Ti$ и Al_3Ti . Дифракция рентгеновских лучей в касательной геометрии позволила определить линии, центры тяжести которых соответствуют (100) и (101) α -Ti. Возможна также деформация кристаллической решетки вследствие имплантации (что следует из анализа параметров дифракционной линии α -Ti (101)).

2. При съемке касательной геометрией (0,5°) в области между (101) и (100) α -Ti наблюдается повышение интенсивности излучения, что обусловлено появлением дополнительной линии (111) Al_3Ti . Повышается усталостная прочность при циклических нагрузках имплантированных образцов VT-22, а также увеличиваются нанотвердость и стойкость к износу.

3. Показано, что двойная имплантация ионов N и Ni в образцы TiNi (нитинол) приводит к образованию сложного (двугорбого) профиля ионов N из-за выдавливания из зоны (области) максимальных энергетических потерь ионов Ni в область остаточных растягивающих напряжений.

При облучении TiNi ионами N и W максимальная концентрация азота составляет около 41,2 ат.%, а концентрация W всего 9 ат.%. Вблизи поверхности наблюдается высокая концентрация кислорода (из-за низкого вакуума в камере ускорителя).

В результате двойной имплантации ионов N и W и N и Ni также на поверхности формируется характерный рельеф со множеством кратеров мелких и средних размеров из-за распыления ионами азота.

Список литературы

1. Хирвонен Дж.К. Ионная имплантация в металлы. - М.: Металлургия, 1985. - 457 с.
2. Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлы. - М.: Энергоатомиздат, 1990 г., 262 с.
3. A.D.Pogrebnyak and A.M.Tolopa. //Nucl. Instr. and Meth. 1990, B52, p.24-43.
4. Alexander Pogrebnyak, Alexander Kobzev, Boris P. Gritsenko et al. //Jour. of Appl. Phys. 2000, V.87, N5, p.2142-2148.
5. Alexander D. Pogrebnyak, O.G. Bakharev, N.A. Pogrebnyak et al. // Phys. Lett. - 2000, A265, p. 225-232.
6. Pogrebnyak A.D., Bazyl E.A. // Vacuum, 2002, v.64, p. 1-7.
7. Анищик В.М., Углов В.В. Ионная имплантация в инструментальные стали. - Минск, БГУ, 2000, 182 с.
8. Бахарев О.Г., Погребняк А.Д., Базыль Е.А., Соколов С.В. // Металлофизика и новейшие технологии, 1999, т.21, №8, с. 61-70.
9. Базыль Е.А., Погребняк А.Д., Соколов С.В., Свириденко Н.В. // ФХОМ, 2000, №1, с. 17-26.
10. Кадыржанов К.К., Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д. и др. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов. - М.: МГУ, 2005, 640 с.
11. Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д. Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев// Харьков: ХНУ, 2007, 565с.
12. Гусева М.И. Ионная имплантация в металлы //Поверхность, 1982 - №4, с. 27-50.
13. W.C. Oliver and G.M. Pharr // J. Mater. Res, Vol. 7, N 6, pp. 1564-1583 (1992).
14. Дуб С.Н., Новиков Н.В. //Сверхтвердые материалы, 2004, №6. - с. 16-33

STRUCTURES AND PROPERTIES OF TI ALLOYS AFTER DOUBLE IMPLANTATION

A.D.Pogrebnyak^{1, 4)}, S.N.Bratushka^{1, 4)}, N.K.Erdybaeva²⁾, N.Levintant³⁾, L.V.Malikov^{1, 4)}

¹Sumy Institute for Surface Modification, PO BOX 163,40030 Sumy, Ukraine

e-mail: apogrebnyak@simp.sumy.ua

Eastern-Kazakh State Technical University, Ust'-Kamenogorsk, Kazakhstan

³Lublin Technical University, Lublin Poland

⁴Institute of Metal Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Sumy, Ukraine

The paper presents new results on investigation of structure and physical-mechanical properties of near surface layers of titanium alloys after (W⁺, Mo⁺) ion implantation and subsequent thermal annealing under 550°C during 2 hours. Using back scattering (RBS) of helium ions and protons, scanning electron microscopy (SEM) with microanalysis (EDS), (WDS), proton (ion) induced X-ray emission (PIXE), X-ray phase analysis (ERD) with a sliding beam geometry (0.5°C), Mossbauer spectroscopy (MS), measurements of nanohardness and elastic modulus, friction wear (cylinder-plate), measurements of corrosion resistance in a salt solution, we investigate VT-22 samples, and determined their fatigue resistance under cyclic loads. Two times increase of the hardness, decrease of wear and increased fatigue resistance was found, which was related to the formation of small dispersion (nanodimension) nitride, carbonitride, and intermetalloid phases.

ИНДУКТИВНЫЙ ИМПЕДАНС КРЕМНИЕВЫХ ДИОДОВ, ОБЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ КСЕНОНА

Н.А. Поклонский¹⁾, Н.И. Горбачук¹⁾, С.В. Шпаковский²⁾, В.А. Филипеня³⁾, А. Wiecek⁴⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, 220050, пр. Независимости 4, Минск, Беларусь

²⁾УП «Завод Транзистор» НПО «Интеграл», 220064, ул. Корженевского 108, Минск, Беларусь

³⁾НТЦ «Белмикросистемы» УП «Завод полупроводниковых приборов» НПО «Интеграл», 220108, ул. Корженевского 12, Минск, Республика Беларусь

⁴⁾Ruhr-Universitaet Bochum, D-44780, Universitaetsstrasse 150, Bochum, Germany

Исследованы частотные зависимости реактивных составляющих импеданса кремниевых диодов с p^+n -переходом, облученных ионами ксенона (энергия 130 МэВ, флюенс от $5 \cdot 10^9$ до 10^{11} см⁻²). Показано, что присутствие слоя радиационных дефектов в облученных ионами ксенона p^+n -диодах приводит к появлению двух резонансных частот, соответствующих резонансам тока и напряжения. Установлено, что при токах смещения $I \approx 10$ мА "удельная" индуктивность облученных диодов на частотах $f \approx 1$ кГц достигает единиц мГн/см², что на полтора порядка больше значений типичных для планарных катушек индуктивности, и в несколько раз больше значений, полученных при облучении p^+n -диодов электронами.

Введение

Основными способами формирования элементов интегральных микросхем с индуктивным импедансом является создание планарных металлических индуктивностей (спиралей) [1] и имитация индуктивной нагрузки с помощью схемотехнических приемов [2]. Разработками в данной области занимаются исследовательские отделы многих компаний, среди которых такие известные как: International Business Machines [1], Silicon Wave [3], Texas Instruments [4], Motorola [5], NEC Corporation [6], Matsushita Electric Industrial [7], Samsung Electronics [8].

Главная задача при разработке интегральных элементов с индуктивным импедансом — повышение удельной (на единицу площади) индуктивности. Одним из способов ее решения является использование эффекта "отрицательной емкости" [9, 10]. Несмотря на то, что эффект "отрицательной емкости" в полупроводниковых структурах давно известен, его исследования активно продолжаются (см. [11] и цитируемую там литературу). Это обусловлено многогранностью эффекта и многообразием его вызывающих причин. Так как кремний является базовым материалом для изготовления интегральных микросхем, то наиболее перспективны для использования в микроэлектронике элементы с эффектом "отрицательной емкости" (индуктивным импедансом), созданные на базе кремниевых барьерных структур [1, 2]. Облучение высокоэнергетическими ионами приводит к формированию пространственно локализованных областей с высокой концентрацией радиационных дефектов, оставляя не нарушенным остальной слой материала. Эта особенность может положительно сказаться на добротности индуктивных элементов, созданных на основе кремниевых барьерных структур.

Цель работы — изучение влияния сильнодефектного слоя, сформированного облучением высокоэнергетическими ионами ксенона, на частотные зависимости импеданса и индуктивность кремниевых диодов.

Методика эксперимента

Диоды изготавливались на пластинах одно-

родно легированного фосфором кремния с удельным сопротивлением 90 Ом·см (плоскость (111), толщина 460 мкм). Область анода (p -тип) создавалась ионной имплантацией бора (глубина залегания pn -перехода $x_j \approx 13$ мкм, активная площадь структуры 9,43 мм²). Контакты формировались напылением слоя Al толщиной 4 мкм. До облучения толщина двойного электрического слоя pn -перехода при напряжении внешнего постоянного электрического поля $U = 0$ составляла $\approx 4,5$ мкм. Диоды облучались ионами ксенона: энергия — 130 МэВ, флюенс Φ — от $5 \cdot 10^9$ до 10^{11} см⁻². Имплантация проводилась со стороны p -области. Средний проективный пробег ионов ксенона в двухслойной структуре Al/Si по результатам моделирования в программе TRIM равен $R_p \approx 16,9$ мкм. На рис. 1 представлены рассчитанные профили распределения первичных вакансий, образовавшихся при имплантации ионов

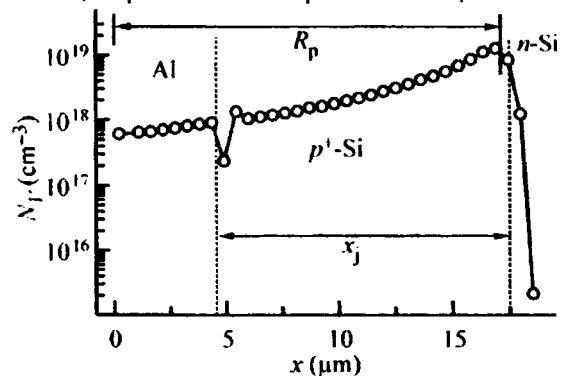


Рис. 1. Рассчитанные профили распределения первичных вакансий, образованных при имплантации ионов ксенона (энергия 130 МэВ, флюенс 10^{11} см⁻²)

ксенона флюенсом 10^{11} см⁻².

Действительная Z' и мнимая Z'' составляющие импеданса $Z = Z' - iZ''$ диодов измерялись в диапазоне частот $f = 20 - 2 \cdot 10^6$ Гц на измерителях LCR Agilent 4284A и E4980A. Одновременно с измерением индуктивности на переменном токе через диод в прямом направлении пропускался постоянный ток, что приводило к стационарной инжекции неосновных носителей заряда. Концен-

трация инжектированных носителей варьировалась изменением силы тока в диапазоне от 0 до 40 мА. Вольт-амперные характеристики регистрировались по стандартной методике с использованием программно-аналитического комплекса НР 4156В. Все измерения выполнялись при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 показаны зависимости дифференциальной проводимости $G \parallel -dI/dU$ диодов от напряжения обратного смещения U . Зависимости $G(U)$ были рассчитаны на основании вольт-амперных характеристик. Кривая 1 получена для необлученного диода, 2, 3 и 4 — для диодов, облученных ионами Xe флюенсами $5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$, 10^{10} см^{-2} и 10^{11} см^{-2} , соответственно.

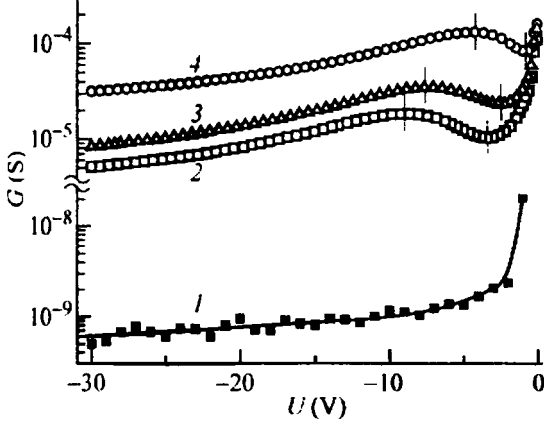


Рис. 2. Зависимость дифференциальной проводимости диодов G от обратного напряжения U . Необлученный диод (1), диоды, облученные ионами ксенона флюенсами $5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ (2), 10^{10} см^{-2} (3) и 10^{11} см^{-2} (4)

Мнимая составляющая импеданса Z'' необлученных диодов имела емкостной характер в интервале частот $20\text{--}21 \cdot 10^6$ Гц и токов смещения 0–40 мА.

На рис. 3 показаны годографы импеданса диодов, облученных ионами ксенона флюенсами $5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ (зависимость 1), 10^{10} см^{-2} (2) и 10^{11} см^{-2} (3). Измерения выполнены при прямом токе смещения 22 мА.

На рис. 4а представлены годографы импеданса, на рис. 4б — зависимости индуктивности L от частоты f переменного тока для диодов, облученных ионами ксенона флюенсом $5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. Зависимость 1 получена при величине прямого тока смещения 30 мА, 2 — 16 мА, 3 — 12 мА, 4 — 8 мА, 5 — 4 мА.

Как следует из результатов расчета, показанных на рис. 1, максимум распределения первичных вакансий лежит за пределами металлургической границы p^+n -перехода (без учета возможной компенсации легирующей примеси радиационными дефектами), причем основная часть первичных вакансий сконцентрирована в p -области. Известно [12], что обратные токи кремниевых диодов при комнатной температуре в основном определяются процессами генерации носителей заряда в области двойного электрического слоя p^+n -перехода. Присутствие в двойном электриче-

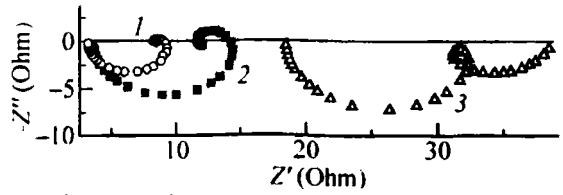


Рис. 3. Годографы импеданса диодов при прямом токе смещения 22 мА. Флюенс облучения 1 — $5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$, 2 — 10^{10} см^{-2} , 3 — 10^{11} см^{-2}

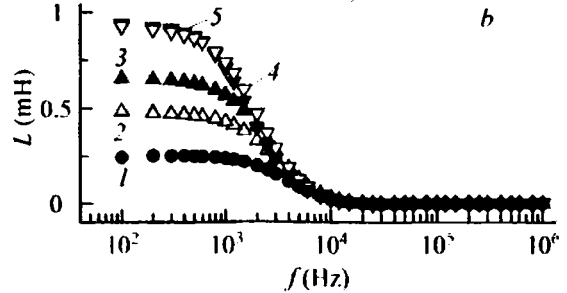
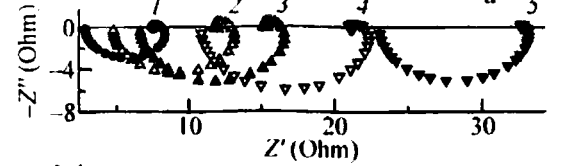


Рис. 4. Годографы импеданса (а) и частотные зависимости индуктивности (б) диодов, облученных ионами ксенона флюенсом $5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. Величина прямого тока смещения 1 — 30 мА, 2 — 16 мА, 3 — 12 мА, 4 — 8 мА, 5 — 4 мА

ском слое радиационных дефектов с глубокими уровнями ведет к увеличению обратного тока. Видно, что на кривых 2, 3 и 4 (рис. 2) наблюдаются участки роста G (отмечены рисками) и их положение на зависимости $G(U)$ определяется флюенсом облучения [13]. Сопоставление данных, представленных на рис. 1 и 2, позволяет заключить, что основная масса вторичных радиационных дефектов сконцентрирована в p -области.

При подаче прямого напряжения смещения происходит инжекция неравновесных дырок в p -область, электронов в n -область. В необлученных диодах с p^+n -переходом как правило [14] инжектированными электронами пренебрегают, так как концентрация равновесных дырок в p^+ -области существенно больше концентрации равновесных электронов в n -области. Однако, данные представленные на рис. 3, показывают, что концентрация инжектированных в p -область электронов достаточна для формирования импеданса индуктивного типа по генерационно-рекомбинационному механизму, предложенному в работе [10]. Рост индуктивной составляющей импеданса при увеличении прямого тока (см. рис. 4б) подтверждает данную гипотезу.

Обращает на себя внимание то, что годографы импеданса диодов (рис. 3), облученных флюенсами 10^9 см^{-2} , 10^{10} см^{-2} , пересекают ось Z' при двух частотах. Таким образом, при росте частоты в облученных диодах наблюдается как резонанс токов, так и резонанс напряжений. При токах смещения 10 мА "удельная" индуктивность структур на частотах 1 кГц достигает единиц мГн/см² (см. рис. 4б), что на полтора порядка

больше значений, типичных для планарных катушек индуктивности [3-6], и в несколько раз больше значений полученных в [10] при облучении p^+n -диодов электронами с энергией 3,5 МэВ и флюенсом $41 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Видно также (см. рис. 3), что увеличение флюенса ионов ксенона, а следовательно и локальной концентрации точечных дефектов, приводит к росту индуктивной составляющей импеданса диодов (для одинаковых значений прямого тока $I \approx 10 \text{ mA}$). Принципиальные изменения вида частотных зависимостей импеданса диодов (появление второй резонансной частоты) наблюдаются в интервале токов прямого смещения 5–10 мА. При токах смещения больших 10 мА дальнейший рост I практически не влияет на величину резонансных частот и высокочастотную индуктивность, однако, приводит к уменьшению индуктивной составляющей импеданса на низких частотах (см. рис. 4).

Заключение

Таким образом, в работе показано, что присутствие слоя радиационных дефектов в облученных ионами Хе p^+n -диодах приводит к появлению двух резонансных частот, соответствующих резонансам тока и напряжения. Установлено что при токах смещения $I \approx 10 \text{ mA}$ "удельная" индуктивность облученных диодов на частотах измерительного сигнала $f \approx 1 \text{ кГц}$ достигает единиц мГн/см², что на полтора порядка больше значений типичных для планарных катушек индуктивности, и в несколько раз больше значений полученных при облучении p^+n -диодов электронами с

энергией 3,5 МэВ и флюенсом $41 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Список литературы

1. Патент US 5,884,990 США, МПК6 H01F 5/00 J.N. Burghartz et al.; заявлено 14.10.1997, опублик. 23.03.1999.
2. Патент US 6,737,944 В2 США, МПК7 H03H 11/00 / Tatsuya Kunikiyo; заявлено 15.03.2001, опублик. 18.05.2004.
3. Патент US 6,310,387 В1 США, МПК7 H01L 29/00 / J.D. Seefeldt, C.D. Hull; заявлено 03.05.1999, опублик. 30.10.2001.
4. Патент US 6,160,303 США, МПК7 H01L 29/00; H01F 27/02 / J.W. Fattarusio; заявлено 26.08.1998, опублик. 12.12.2000.
5. Патент US 6,008,102 США, МПК6 H01L 29/00 / R.C. Alford et al.; заявлено 09.05.1998, опублик. 28.12.1999.
6. Патент US 5,834,825 США, МПК6 H01L 29/40 / K. Imai; заявлено 23.12.1996, опублик. 10.11.1998.
7. Патент US 5,012,201 США, МПК5 H03F 3/45; H03H 11/00 / Y. Morita et al.; заявлено 25.10.1989, опублик. 30.04.1991.
8. Патент US 6,028,496 США, МПК7 H03H 11/40 / J.-S. Ko, K. Lee; заявлено 03.06.1998, опублик. 22.02.2000
9. Поклонский Н.А. и др. // Взаимодействие излучений с твердым телом: Материалы V Междунар. конф.— Мн., 2003.— С. 288—290.
10. Н.А. Поклонский и др. // ФТП.— 2006.— Т. 40, № 7.— С. 824—828.
11. M. Ershov et al. // IEEE Trans. Electron Devices.— 1998.— V. 45, № 10.— P. 2196—2206.
12. Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках.— М.: Мир, 1977. 562 с
14. Поклонский Н.А. и др. // Кремний-2008: Тез. докл. V Междунар. конф.— М.: ИГ «Граница», 2008.— С. 259.
15. Зи С. Физика полупроводниковых приборов (в двух частях). – М.: Мир, 1984. Ч1 – 455 с. Ч2 – 455 с.

INDUCTANCE OF SILICON DIODES IRRADIATED WITH HIGH ENERGY XENON IONS

N.A. Poklonski¹⁾, N.I. Gorbachuk¹⁾, S.V. Shpakovski²⁾, V.A. Filipenia³⁾, A. Wieck⁴⁾

¹⁾ Belarusian State University, F. Skorina av. 4. Minsk. 220050 Belarus,
phone: 209-51-10, e-mail: poklonski@bsu.by

²⁾ Transistor Plant, Unitary Enterprise of the SPE Integral, ul. Korzhenevskogo 108, BY-220064 Minsk, Belarus

³⁾ Belmicrosystems, Research and Design Company of the SPE Integral, ul. Korzhenevskogo 12,
BY-220108 Minsk, Belarus

⁴⁾ Ruhr-Universitaet Bochum, D-44780, Universitaetsstrasse 150, Bochum, Germany

Frequency dependences of impedance reactive component of silicon diodes with p^+n -junction irradiated with xenon ions (energy 130 MeV, fluence from $5 \cdot 10^9$ to 10^{11} cm^{-2}) are studied. It is shown that the presence of layer of radiation-induced defects in the p^+n -diodes irradiated with xenon ions resulted in appearance of two resonance frequencies corresponding to resonances of current and voltage. It is established that for bias current $I > 10 \text{ mA}$ the "inductivity" of irradiated diodes at the frequencies $< 1 \text{ kHz}$ amounted to the unities of мН/см², which is by one and a half orders greater than the values typical for planar induction coils and by several times greater than the values obtained after electron irradiation of p^+n -diodes.

ИМПУЛЬСНОЕ ЛАЗЕРНОЕ ОБЛУЧЕНИЕ СТРУКТУР Si/GeSn/Si

С.Л. Прокопьев, В.Н. Михей, О.Р. Людчик, П.И. Гайдук

¹⁾ Белорусский государственный университет,

220030, просп. Независимости, 4, Минск, Беларусь, тел. (+37517) 278-97-00

e-mail: st-prokopyev@yandex.ru

Наноразмерные островки в слоях $Ge_{1-x}Sn_x$ ($x=0,009-0,03$) выращивались на подложках Si(001) методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) в режиме Странски-Крастанова (СК) при 500°C. Сформированные структуры Si/GeSn/Si подвергались облучению наносекундными импульсами с помощью Nd:YAG-лазера. Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) установлено, что импульсное лазерное облучение (ИЛО) приводит к уменьшению среднего размера островков. Поверхностная плотность островков после ИЛО изменяется в пределах $7 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2} - 3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Введение

Гетероструктуры Ge/Si перспективны, и в ряде случаев уже применяются при производстве оптоэлектронных приборов, а также в технологии биполярных и МОП-интегральных схем с высокой подвижностью носителей заряда [1-3]. В настоящее время интенсивно изучаются эффекты квантового ограничения в самоорганизованных наноструктурах (точках, кластерах) в структурах Ge/Si. В ряде экспериментальных исследований [4-7] установлено, что островки Ge, выращенные на подложках Si, по морфологическому признаку могут быть разделены на 3 типа: *hut*-, *pyramid*- и *dome*-островки. *Hut*-островки имеют прямоугольное или квадратное основание, ограниченное плоскостями {105} [5]. *Pyramid*-островки – это *hut*-островки большего размера и имеющие квадратное основание [5-7]. Островки наибольшего размера (т.н. *dome*-островки) имеют форму, ограниченную плоскостями {105}, {113}, {102} [5]. Типичные размеры *hut*-, *pyramid*- и *dome*-островков, полученных при выращивании методом МЛЭ, составляют соответственно 15–20 нм, 30–40 нм и 50–80 нм [5–7]. В [8] показано, что в структурах Ge/Si квантовое ограничение наступает при уменьшении размеров островков Ge до 5–20 нм. Поэтому для реализации эффекта квантового ограничения носителей заряда могут быть использованы *hut*-островки, т.к. увеличение размеров (*pyramid*- и *dome*-островки) приводит к существенно меньшей локализации носителей заряда в таких островках.

Известно, что наносекундное импульсное лазерное облучение (ИЛО) успешно применялось для модификации наноразмерных островков в SiGe структурах [9-12] и для изменения параметров их распределения. В частности, для модификации SiGe островков использовалось ИЛО эксимерным лазером [9-10].

В настоящей работе представлены результаты по модификации островков, сформированных в эпитаксиальных слоях Si/GeSn.

Методика эксперимента

В качестве подложек для структур, содержащих слои GeSn, служили пластины Si ориентации (001). Выращивание таких структур проводилось методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) в режиме Странски-Крастанова. Для обеспечения чистоты выращиваемых слоев проводилась предварительная очистка поверхности пластин Si в камере МЛЭ. Очистка заключалась в удалении

SiO₂ с поверхности пластин Si бомбардировкой ионами Si⁺ при температуре 850°C и последующем выращивании буферного слоя Si толщиной 100 нм. Далее, на буферный слой Si осаждался слой GeSn толщиной 5 Å, после чего – слой Ge той же толщины. Концентрация Sn в слоях GeSn составляла 0.9% и 3%. Температура МЛЭ слоев GeSn и Ge поддерживалась равной 500°C. На этой стадии эпитаксиального роста в соответствии с режимом Странски-Крастанова формировались наноразмерные островки в слое GeSn. На последнем этапе МЛЭ на слой Ge осаждался тонкий слой Si толщиной 3 Å при температуре 250°C. Осаждение тонкого поверхностного слоя Si, согласно результатам, полученным в работе [7], замедляет деградацию и окисление тонких слоев GeSn и Ge на воздухе и, вместе с тем, не влияет на форму и размер островков. Типичные скорости роста для буферного и верхнего слоев Si составляли 2 Å/s, а для слоев GeSn и Ge – 0.22 Å/s.

Облучение структур лазерными импульсами проводилось с использованием Nd:YAG лазера, работающего на длине волны $\lambda=1,06$ мкм. Плотность энергии лазерного импульса выбиралась равной 1,3 Дж/см². Диаметр сфокусированного лазерного пятна составлял ~ 200 мкм. Лазерный луч перемещался по поверхности в соответствии с программным шаблоном, который представлял собой квадратную область 5x5 мм (200x200 точек). Повышение однородности облучения структур достигалось таким перемещением лазерного луча, чтобы перекрытие облучаемых областей по площади составляло около 50%. Длительность лазерного импульса равнялась 15 нс. Частота следования импульсов – 50 Гц.

Структуры Si/GeSn/Si исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронной дифракции (ПЭД) в планарной геометрии с использованием микроскопа ЭМ-125 при ускоряющем напряжении 100 кВ. Образцы для ПЭМ приготавливались стандартным методом химического полирования.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены светлопольные ПЭМ-изображения структур Si/GeSn/Si с концентрацией Sn 0,9%, непосредственно после выращивания (рис. 1а) и после ИЛО с плотностью энергии 1,2 Дж/см² (рис. 1б). Непосредственно после МЛЭ размер островков составляет 10-30 нм, поверхностная плотность $8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. После ИЛО с плотностью энергии 1,2 Дж/см² наблюдаются существен-

ные морфологические изменения в структуре Si/GeSn. Так, не обнаружено каких-либо признаков существования *hut*- и *pyramid*-островков. Вместе с тем, существует ряд областей с остров-

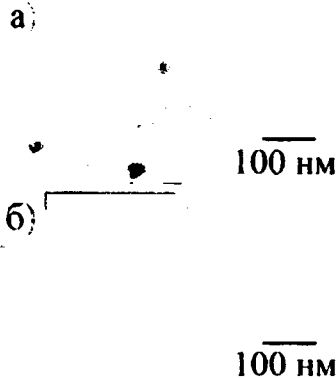


Рис. 1. Светлопольные ПЭМ-изображения структур Si/GeSn/Si с концентрацией Sn в слое Ge 0,9% после МЛЭ (а) и после лазерного облучения с плотностью энергии 1,2 Дж/см² (б).

ками округлой формы, представленными на рис. 16. Средний размер и поверхностная плотность островков составляют ~30 нм и $7 \cdot 10^9$ см⁻² соответственно. Можно предположить, что отсутствие *hut*- и *pyramid*-островков в образцах после ИЛО связано с растворением Ge в Si и формированием SiGe сплава. Однако, изучение этого эффекта требует проведения дополнительных исследований.

На рис. 2 представлены светлопольные ПЭМ-изображения структур Si/GeSn/Si с концентрацией Sn 3% непосредственно после выращивания (рис 2а) и после ИЛО с плотностью энергии 1,2 Дж/см² (рис 2б).

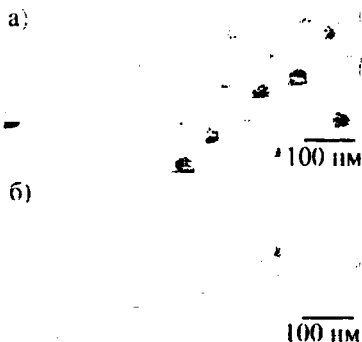


Рис. 2. Светлопольные ПЭМ-изображения структур Si/GeSn/Si с концентрацией Sn в слое Ge 3% после МЛЭ (а) и после лазерного облучения с плотностью энергии 1,2 Дж/см² (б).

Непосредственно после выращивания в Si/GeSn/Si структурах присутствуют *dome*-островки размером от 20 до 70 нм, и поверхностной плотностью $2 \cdot 10^{10}$ см⁻² (рис. 2а). После ИЛО с плотностью энергии 1,2 Дж/см² островки становятся более однородными по размерам (20-30 нм), а их поверхностная плотность увеличивается до $3 \cdot 10^{10}$ см⁻². Следует отметить, что в данном случае в отличие от рис. 16 не происходит существенного изменения морфологии поверхности. Это может быть связано с большей релаксацией напряжений в исходной структуре.

Вместе с тем, уменьшение размеров островков может быть связано с образованием SiGe сплава на периферии (т.е. в тех областях, где высота островков минимальна).

Заключение

Морфологические изменения наноразмерных островков в эпитаксиальных структурах Si/GeSn/Si при импульсном лазерном облучении исследовались с помощью ПЭМ. Установлено, что лазерное облучение с плотностью энергии 1,2 Дж/см² приводит к уменьшению среднего размера островков. Поверхностная плотность островков после ИЛО изменяется в пределах $7 \cdot 10^9$ см⁻² - $3 \cdot 10^{10}$ см⁻².

Благодарности

Авторы выражают благодарность А.Н. Ларсену за участие в обсуждении результатов и Дж.Л. Хансену за выращивание структур методом МЛЭ.

Исследования выполнены в рамках совместного Белорусско-Латвийского проекта (N госрегистрации – 20080834).

Список литературы

1. Welsler J. // Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet. 1994. P. 373.
2. Rim K. // Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet. - 1995. - P. 517.
3. Currie M.T. // J. Vac. Sci. Technol. - 2001. - B19. - P. 2268.
4. Camins T.I. // J. Appl. Phys. - 1999. - 85. - P. 1159.
5. Schmidt O.G. // Phys. Rev. B. - 2000. - 61. - P. 13721.
6. Rastelli A. // Surf. Sci. - 2003. - 769. - P. 532-535.
7. Balle J., et al. // J. Appl. Phys. - 2006. - 100. - P. 066104.
8. Bimberg D. Quantum Dot Heterostructures. Wiley, New York, 1999.
9. Gen-Quan H. // Chinese Phys. Lett. - 2008. - 25. - 242-245.
10. Gen-Quan H. // J. Cryst. Growth. - 2008. - 310. - 16. - 3746-3751.
11. Sobolev N.A. // Mat. Sci. Eng C. - 2003. - 23. - 19.
12. Volodin V.A. // Semiconductors. - 2006. - 40. - 2. - 202.

PULSED LASER TREATMENT OF Si/GeSn/Si STRUCTURES

S.L. Prakopyeu, P.I. Gaiduk

¹ Belarusian State University, prosp. Nezalezhnasti, 4, 220030 Minsk, Belarus.

Phone: (+37517) 278-97-00 e-mail: st-prokopyev@yandex.ru

The islands of nanometer size were grown in Ge_{1-x}Sn_x layers (x=0,009-0,03) on Si (100) substrates by molecular beam epitaxy (MBE) in Stranski-Krastanow growth mode at 500°C. The grown structures were irradiated by nanosecond laser pulses. It was established by transmission electron microscopy (TEM) that laser irradiation leads to the decrease of average size of the islands. The surface density of the islands in laser treated samples varies in the range from $7 \cdot 10^9$ cm⁻² to $3 \cdot 10^{10}$ cm⁻².

МОДИФИКАЦИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ЗА СЧЕТ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ И ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОПТИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

А.А. Симонов¹⁾, А.И. Камардин²⁾

¹⁾ НПО «Академприбор», Республика Узбекистан, 100125, Ташкент, Академгородок,
(998-371)-262-73-90, E-mail ayutor@mail.ru

²⁾ НПО «Академприбор», Республика Узбекистан, 100125, Ташкент, Академгородок,
(998-371)-262-73-90, E-mail kadmon@bk.ru

Проведено исследование оптических свойств и параметров вакуумных покрытий циркония при окислении и лучевых воздействиях. В качестве источника лучевых воздействий использован мощный полупроводниковый лазер с длиной волны излучения 0,68 мкм. Исследованы двухслойные покрытия Zr - ZrO₂, полученные вакуумным осаждением и окислением. Установлены оптимальные режимы получения покрытий, дающих минимум пористости и высокую адгезию. Показано, что окисление покрытий можно проводить в растворах слабых кислот в режимах ограничения тока до 0,1-1,0 мА/см² и плавном возрастании напряжения до заданных значений (до 200 В). Показано, что качественное окисление циркония кислородом можно проводить в вакууме, при воздействии электрического поля, направленного перпендикулярно поверхности образца, в диапазоне напряженности от 150 кВ/см до 2300 кВ/см.

Применение волоконной оптики и волоконно-оптических сенсоров позволяет наблюдать процесс изменения окраски покрытия в реальном масштабе времени, что существенно повышает качество получаемых покрытий. Применение волоконно-оптических сенсоров при лазерной обработке покрытия позволяет оперативно контролировать отраженное от зоны обработки излучение, с целью анализа его спектрального состава, что обеспечивает корреляцию процесса лазерной обработки с процессом изменения структуры обрабатываемого материала по заранее заданному в компьютере алгоритму.

Введение

Физико-химические параметры материалов в значительной степени определяются их поверхностными слоями. Нанесение покрытий как метод модификации свойств материалов может быть успешно использован для конструкционных материалов, искусственных и природных камней, изделий из пластмасс. Заметный интерес представляют многослойные защитно-декоративные покрытия на основе металлов, их оксидов и нитридов, в частности покрытия из тантала и циркония, которые могут быть использованы для различных целей. Сочетание вакуумного нанесения таких покрытий с лучевыми обработками поверхности расширяет возможности из использования [1]. Применение волоконной оптики позволяет существенно улучшить систему контроля технологическими процессами при нанесении и обработке покрытий.

Основная часть

С целью определения оптимальных вариантов создания защитно-декоративных покрытий на поверхности материалов были исследованы покрытия Zr-ZrO₂ на поверхности ситалла СТ-50, стекла и монокристаллического кремния КДБ, акриловой пластмассы. Для получения покрытий были использованы методы вакуумного ионно-плазменного осаждения, ионной обработки, воздействие лазерным излучением и дополнительные химические воздействия.

Образцы очищались в органических растворителях, горячих щелочных растворах, перекисно-аммиачных смесях, серной кислоте, подвергались гидромеханической очистке, ультразвуковой очистке, промывке в деионизованной воде, сушке на центрифуге. Нанесение вакуумных покрытий проводилось при стартовой степени вакуума порядка 10⁻² Па методом магнетронного распыле-

ния дисковых мишеней. В вакуумной рабочей камере осуществлялась ионная обработка группы подложек на вращающейся цилиндрической и дисковой оснастке из источника ионов с холодным катодом. Напряжение разряда составляло около 4 кВ, ток разряда не превышал 100 мА. Давление рабочего газа (аргона) - 2·10⁻¹ Па, время обработки подбирались экспериментально. Нанесение покрытий проводилось магнетронным распылением мишеней (титан ВТ-1-00, тантал ТВЧ, цирконий Э-110) толщиной 8 -10 мм при давлении аргона порядка 2·10⁻¹ Па. Для осаждения оксидных покрытий в камеру дополнительно подавался кислород (давление около 3·10⁻² Па). Напряжение разряда составляло 480 - 500 В, ток разряда выбирался в интервале 2,0- 4,0 А. При расстоянии от катода до оснастки 150-200 мм скорость осаждения покрытий составляла 0,2-0,5 нм/с. На оснастку подавалось напряжение до - 100 В. Нагрев образцов не превышал 80-90 °С через 10-20 минут работы.

После осаждения сплошного металлического покрытия толщиной 0,5-1,0 мкм на лицевую сторону образца проводилось формирование заданного топологического рисунка по покрытию, для чего использовалась фотолитографическая обработка с химическим травлением части покрытия в 2-5 % растворе HF или лазерная обработка поверхности.

Анодное окисление проводилось в 2-5 % растворах слабых кислот (лимонной, щавелевой, винной) или солях. Острый зонд для контакта с покрытием был из W, Та или Zr с диэлектрическим покрытием. Окисление проводилось в режимах ограничения тока до 0,1-1,0 мА/см² и плавном возрастании напряжения до заданных значений (до 200 В).

В дальнейшем на отдельных образцах проводилось окисление циркония кислородом, при

воздействии электрического поля в вакууме, направленного перпендикулярно поверхности образца, в диапазоне напряжённости от 150 кВ/см до 2300 кВ/см. Слой оксидированного циркония формировался в диапазоне толщин от 100 нм до 600 нм

Под слоем прозрачного оксида оставался отражающий слой металлического циркония. За счёт гасящей интерференции между падающими и отражёнными пучками цвета происходило окрашивание поверхности оксидированных участков циркония.

Для рисунков с очень сложной топологией представляет интерес получение оксидных покрытий в вакууме. При нанесении оксидных покрытий в вакууме за счёт осаждения в реактивных газах ($Ag+O_2$) возникает неравномерность покрытия за счёт различных скоростей осаждения под различными углами и степенной зависимости от расстояния до распыляемого катода. Сравнительно сложной задачей является точный контроль толщины и цвета оксидного покрытия при его формировании в вакууме.

Для наблюдения процесса изменения окраски покрытия в реальном масштабе времени, была применена следующая волоконно-телевизионная система, состоящая из объектива (5), регулярного светожгута (6) и цифровой видеокамеры (7), подключенной к компьютеру (8).

Применение волоконной оптики позволило вынести видеокамеру за пределы вакуумной рабочей камеры. Выходной торец светожгута фиксируется вблизи прозрачного окна камеры.

С другой стороны подводится согласующая оптика и видеокамера. Входной торец светожгута фиксируется рядом с зоной наблюдения. Через объектив (5) изображение наблюдаемого участка покрытия формируется на входном торце жгута. Данная система позволяет наблюдать оксидирование и изменения цвета покрытия в процессе обработки.

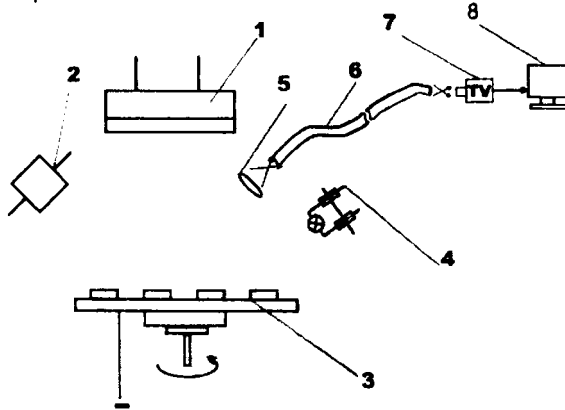


Рис.1 Блок-схема узлов вакуумной камеры и системы для наблюдения изменения окраски обрабатываемой поверхности в реальном масштабе времени
1- источник магнетронного распыления, 2 – источник ионов с холодным катодом, 3- вращающаяся изолированная оснастка с образцами, 4- устройство для освещения образцов, 5- объектив, 6 – регулярный светожгут, 7- видеокамера, 8 – компьютер для регистрации и анализа изменения окраски поверхности образцов

При этом электронно-оптическое оборудование будет находиться вне зоны воздействия ион-

ных пучков, плазменных потоков и электрических полей.

С помощью компьютера проводился захват видеоизображения. Выбирались кадры, и проводился анализ цвета покрытия в цветовом режиме RGB. Результаты исследования приведены в таблице 1. В ней указаны коэффициенты для красного, зелёного и синего цветов по шкале RGB.

Данная система позволяет точно контролировать цвет получаемого защитно-декоративного покрытия. Имеется возможность автоматизации данного технологического процесса. Процесс был использован при нанесении декоративных покрытий оксида титана на поверхность цветных художественных картин, а также декорировании поверхности майолики на основе стеклянных и керамических плиток для придания им различных оттенков и создания новых декоративных отделочных материалов в строительстве.

Таблица 1 - RGB анализ двухслойного металло- оксидного покрытия

Визуальное восприятие цвета оксидного покрытия	R (Red)	G (Green)	B (Blue)
Коричневый	170	130	36
Фиолетовый	29	11	182
Синий	103	186	230
Светло-синий	166	194	224
Золотисто- жёлтый	244	211	32
Тёмно-жёлтый	204	174	32
Малиновый	176	46	165
Сине-фиолетовый	41	84	167
Изумрудный	112	226	0
Зелёный	87	204	0

Исследования показали высокую механическую и химическую устойчивость двухслойных покрытий на майолике.

После создания оксидированного покрытия на диэлектрической подложке с видеоконтролем окраски полученного оксидированного покрытия, образец помещается в установку для лазерной обработки.

Рисунок, приведённый ниже, изображает действие технологической лазерной головки для фокусирования лазерного излучения на металлической плёнке, осаждённой в вакууме.

В зависимости от установленной мощности лазера могут происходить следующие физические процессы, а именно: расплавление, испарение, разрушение, изменение структуры материала. В установке используется система автоматической фокусировки лазерного излучения. В данной системе также используется волоконно-оптический сенсор, состоящий из двух оптических волокон, а именно входного и приёмного (10) и (11).

Это установка должна обеспечить высокоточное позиционирование обрабатываемого образца и системы для лазерной обработки поверхности материала по трём линейным и двум угловым координатам.

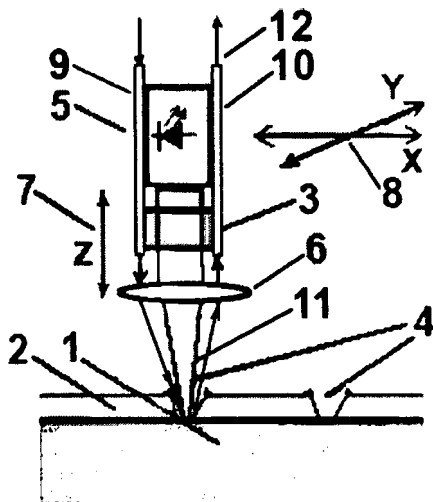


Рис 2 Схематическое изображение процесса воздействия лазерного излучения на осаждённое в вакууме металлическое покрытие.

1 – подложка (низкоуглеродистая сталь, латунь) или диэлектрик (оптическое стекло, керамика), 2 – осаждённый в вакууме слой толщиной от 0,03 до 0,3 мкм (цирконий, тантал), 3 – система автоматической фокусировки лазерного излучения, 4 – микрорельеф с удаленным покрытием, 5 – лазер, 6 – микрообъектив, 7 – направление автофокусировки, 8 – ортогональные направления позиционирования механизма «нарезания» микроканалов, 9 – входное оптическое волокно, 10 – приёмное оптическое волокно, 11 – сфокусированное лазерное излучение, 12 – информационный сигнал волоконно-оптического датчика

Причём позиционирование должно быть обеспечено по трём линейным координатам и двум угловым. Необходимая линейная точность перемещения движущихся частей устройства, не ху-

же, чем 1 мкм по всем трём координатам. По входному волокну подводится немонохроматическое оптическое излучение галогенной лампы.

Данный оптический сенсор позволяет оперативно контролировать отражённое от зоны обработки излучение, с целью анализа его спектрального состава, что позволяет коррелировать процесс лазерной обработки с процессом изменения структуры обрабатываемого материала по заранее заданному в компьютере алгоритму.

Покрываются из Zr-ZrO₂ с сложным топологическим рисунком были успешно использованы для декорирования изделий из искусственных и природных камней, керамических материалов (фарфора) и стекол. Были получены разноцветные рисунки с разрешением до 500 линий/мм.

Заключение

Сочетание вакуумного нанесения покрытий, ионной обработки поверхности, лазерной обработки поверхности керамических материалов позволяют формировать на поверхности различных изделий механически и химически стойкие цветные рисунки с высоким разрешением. Нанесение покрытий ZrO₂ на акриловые пластмассы позволяет снизить выход из них мономеров, что расширяет возможности использования такой технологии в стоматологии.

Применение волоконной оптики и волоконно-оптических сенсоров позволяет существенно повысить качество получаемых покрытий.

Список литературы

1. Кадырбекова К.К., Камардин А.И., Сайдахмедов Р.Х., Вакуумные функциональные покрытия в машиностроении и приборостроении. Ташкент, Фан, 2008, 371 с.

MODIFICATION OF CERAMIC MATERIALS AT THE EXPENSE OF DEPOSITION COATINGS AND LASER PROCESSING OF THESE COATINGS WITH USE OF OPTICAL SENSORS

A.A. Simonov¹⁾, A.I. Kamardin²⁾

¹⁾ НПО «Академприбор», Республика Узбекистан, 100125, Ташкент, Академгородок, (998-371)-262-73-90, E-mail ayutor@mail.ru

²⁾ НПО «Академприбор», Республика Узбекистан, 100125, Ташкент, Академгородок, (998-371)-262-73-90, E-mail kadmon@bk.ru

The optical properties and parameters of vacuum coatings of a zirconium at planar oxidation and laser influences are investigated. The high-power semiconductor laser with a wavelength of a radiation 0.68 microns is used in a role of a source of beam influences. The two-layer coatings Zr - ZrO₂, obtained by a vacuum sedimentation and oxide formation are investigated. The optimum conditions of fabrication of coatings giving a minimum of porosity and a high adhesion are determined. It is shown, that oxidation of coatings it is possible to realize in solutions of weak acids in conditions of restriction of a current up to 0,1-1,0 mA/sm² and smooth increase of voltage up to specific values (up to 200 V). It is shown, that qualitative oxidation of a zirconium by oxygen it is possible to realize in vacuum, at action of an electrical field directed perpendicularly to a surface of a sample, in a range of strength from 150 kV/sm up to 2300 kV/sm. The application of fiber optics and fiber-optical sensors ensures observation of the process of a modification of coloring of coating in real time that essentially increases quality of obtained coatings. The application of fiber-optical sensors at laser processing of coatings allows in real time to inspect reflected from zone of processing a optical radiation, with the purpose of the analysis of its spectral structure, that ensures correlation of the process of laser handling with the process of a modification of a structure of a treated material with respect to preset computer algorithm.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ ПОЛИ-*л*-КСИЛИЛЕНА НА ТРЕКОВЫХ МЕМБРАНАХ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

В.М. Станкевич ¹⁾, Е.М. Толстопятов ²⁾, В.П. Селькин ³⁾, П.Ю. Апель ³⁾, Ю.М. Плескачевский ⁴⁾

¹⁾ Учреждение образования «Гомельский инженерный институт» МЧС Республики Беларусь, 246023, г. Гомель, ул. Речицкое шоссе, 35а, stankevich_v@mail.ru

²⁾ Государственное научное учреждение «Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси», 246050, г. Гомель, ул. Кирова, 32а

³⁾ Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований, ул. Жолио Кюри, г. Дубна, Московская обл.

⁴⁾ Государственное научное учреждение «Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси», ул. П. Бровки, 15, г. Минск, Беларусь

Показана возможность модифицирования поровых характеристик трековых мембран методом нанесения из газовой фазы при давлении 5 – 10 Па поли-*л*-ксилиленовых покрытий. При этом у пор микрометрового диаметра происходит изменение геометрии с первоначальной цилиндрической до «бочкообразной» с минимальным сечением в устье и расширением к срединной части. Для пор нанометрового диаметра зафиксировано только уменьшение входного отверстия при сохранении исходной конфигурации пор в объеме мембраны. Сделан прогноз, что для получения однородных по толщине покрытий на внутренних стенках пор необходимо использование ультранизких давлений мономера

Введение

В настоящее время трековые мембраны (ТМ), отличающиеся правильной (цилиндрической), 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 различные микро- и наноструктуры, в частности, нанопроволоки и микротрубки. Однако кинетические и структурные закономерности формирования полимерных микро- и наноструктур на ТМ, а также их физико-химические, геометрические и другие характеристики изучены слабо [4 – 7]. Поэтому несомненный научный и практический интерес представляют исследования особенностей различных методов модифицирования поровой структуры мембран. В качестве одного из таких методов предлагается пиролитическая полимеризация *л*-ксилилена, которая имеет ряд преимуществ перед традиционными способами получения покрытий [8].

Методика эксперимента

Полиэтиленерефталатные (ПЭТФ) пленки марки Hostaphan RNK облучали на выведенном пучке циклотрона ЛЯР ОИЯИ им. Г.Н. Флерова ионами криптона с энергией 250 МэВ. Плотность треков варьировали в пределах от 1×10^7 до 3×10^9 см⁻². С целью sensibilization треков облученная пленка подвергалась УФ-обработке. Облучение УФ светом проводили посредством батареи ламп ЛЭ-30 при мощности падающего излучения 5 и 10 Вт/м² в спектральных диапазонах В и А, соответственно. Химическое травление проводили в растворе едкого натра [1].

Газодинамический (эффективный) диаметр пор рассчитывали, используя методику [9, 10]. Геометрический диаметр пор на поверхности мембран определяли с помощью сканирующих электронных микроскопов JSM-840 (JEOL) и VEGA-II LSH (Tescan) с разрешением 10 нм. Форму каналов пор определяли осмотром попереч-

ных сколов образцов, которые получали, предварительно охлаждая мембраны до температуры жидкого азота, либо подвергая УФ-обработке [11].

Покрытия из поли-*л*-ксилилена (ППК) наносили на экспериментальной установке [4] методом полимеризации из газовой фазы [12].

Результаты и их обсуждение

1. ТМ с порами диаметром 5 мкм. Толщина ППК покрытия (0,5 – 2 мкм) выбиралась исходя из того, чтобы получить заметный эффект уменьшения диаметра пор, но в то же время не запечатать их полностью.

На рис. 1а показан общий вид поперечного скола модифицированной мембраны, а в центре снимка 1б находится пора, расколота по диаметру. Видно, что во внутренней части цилиндрического канала на всем его протяжении сохранилось ППК покрытие в виде трубочки. Толщина покрытия в устье поры, судя по излому, – около 0,5 – 0,6 мкм. Покрытие внутри поры осталось целым, а разделение частей мембраны произошло по поверхности раздела основы и покрытия. Такой характер разрушения, по-видимому, является следствием двух причин: 1) меньшей хрупкости материала покрытия по сравнению с материалом основы и 2) невысокой адгезии ППК к поверхности ПЭТФ. Известно, что ППК имеет низкую величину адгезии к поверхности большинства веществ [8]. В практике получения защитных покрытий ППК улучшения адгезии добиваются путем использования аппретов [8] или плазменной обработки для образования адгезионного подслоя [13]. На данном этапе работы с мембранами методы повышения адгезии не применялись.

Исходя из имеющегося опыта и теоретических представлений [14, 15], можно утверждать, что толщина покрытия в средней части поры будет несколько меньше, чем в его устье (поступление газообразного мономера в пору идет через наружные отверстия, и по мере продвижения вглубь поток мономера истощается, расходуясь на полимеризацию на стенках). Характер изменения толщины покрытия зависит от режимов проведе-

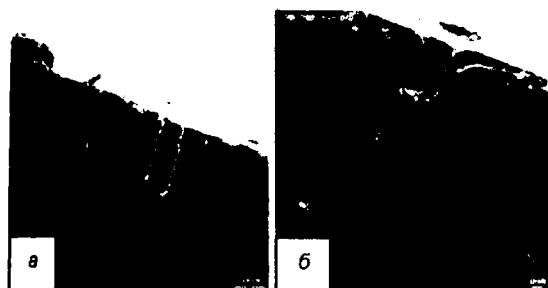


Рис. 1. РЭМ-изображение поперечного сечения ТМ с ППК-покрытием (относительная масса ППК-1,62)

ния процесса, что позволяет регулировать однородность толщины плёнки в труднодоступных местах путём подбора температуры и давления мономера и покрываемого объекта. Рис. 16 показывает, что при использованных режимах плёнокообразования формирование покрытия идёт по всей длине поры, в результате чего канал приобретает «бочкообразную» форму со степенью неоднородности, зависящей от аспектного отношения поры и режимов нанесения покрытия. Используя методику расчёта распределения толщины покрытий в узких [14, 15], толщина покрытия в середине поры оценена величиной около 0,5 – 1 мкм. Более точную оценку дать нельзя, поскольку использованные формулы пригодны для случая, когда изменение сечения канала за счёт покрытия значительно меньше начальной площади сечения поры. Толщина покрытия в устье мембраны близка к толщине покрытия на её плоской открытой поверхности, однако переход от плоскости к поре не является резким – на рис. 16 видно, что в окрестности поры образуется воронка, форма и размер которой определяются толщиной покрытия, режимами его формирования и аспектным отношением поры. При этом следует иметь в виду, что аспектное отношение поры несколько изменяется; эти изменения тем существеннее, чем толще покрытие. Факт сужения диаметра входного отверстия пор за счёт нанесенного покрытия хорошо виден также на рис. 2. Образование воронки здесь проявляется в виде светлого ореола вокруг тёмного отверстия.

2. ТМ с порами нанометрового диаметра. Нанесение покрытий на мембраны с меньшим диаметром пор и более высоким их аспектным отношением имеет свои особенности. Во-первых, такой процесс требует более точного контроля толщины покрытия в процессе нанесения, что является непростой технической задачей. Во-вторых, существуют физико-химические особенности формирования сверхтонких покрытий, которые специфичны для каждой пары материалов покрытия и объекта. По этим причинам на данном этапе модифицирование мембран с диаметром пор 100 нм выполнялось с прогнозируемой толщиной покрытия 20 – 40 нм. На рис. 3 приведены электронно-микроскопические снимки таких мембран.

На снимке исходной мембраны (рис. 3а) контуры выхода пор на поверхность очерчены достаточно чётко, с узким ореолом, свидетельствующим о небольшой воронке. Наружный диаметр воронки – около 200 нм, однако по паспортным данным на мембрану диаметр поры в два раза

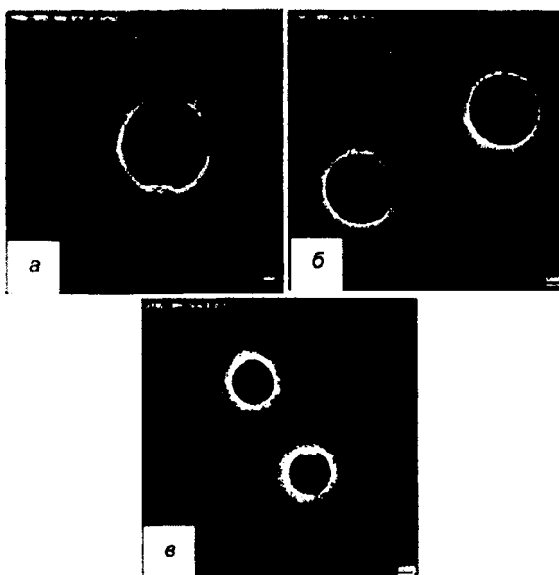


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности ТМ исходной (а) и с ППК: б – $M_{отн} = 0,9$; в – $M_{отн} = 1,95$

меньше, что соответствует диаметру в основной части пор. Оценить диаметр устья поры после нанесения ППК покрытия по рис. 3б трудно из-за отсутствия резких границ. Оценка по методике [14, 15] с исходными данными рис. 3б даёт диаметр поры в наиболее узком месте около 50 нм при условии, что диаметр цилиндрической части поры составляет 100 нм. В середине поры при двустороннем нанесении и вблизи обратной стороны мембраны при одностороннем нанесении покрытия толщина нанесенной плёнки может быть исчезающе малой, или покрытие может вообще отсутствовать. Покрытие в глубине узких пор может отсутствовать, поскольку для начала плёнокообразования из газовой фазы необходимо преодоление концентрационно-временного барьера зародышеобразования, влияние которого при низком давлении мономера внутри поры может быть существенным. Величина этого барьера зависит от адсорбционных свойств поверхности по отношению к мономеру. Так, в [16, 17] разница в толщине нанесенного покрытия на соседних участках с различной природой поверхности достигала микрометровой величины. Лишь после образования на неблагоприятной поверхности сплошного слоя ППК скорости роста выровнялись. Влияние этого эффекта повышается при снижении концентрации (давления) мономера, что весьма вероятно в условиях нанометровых каналов.

Эффект селективности роста покрытия затрудняет использование мониторов скорости осаждения и толщины ППК покрытия, если материал поверхности монитора и покрываемого объекта отличаются. Это особенно существенно в области низких давлений и на начальной стадии роста покрытия. В настоящем эксперименте в качестве монитора использовался кристалл кварцевого резонатора с серебряными обкладками. Таким образом, скорость роста ППК на датчике была характерной для серебра, в то время как на покрываемом объекте – характерной для ПЭТФ.

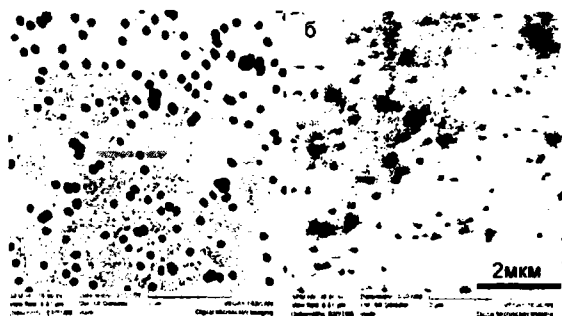


Рис. 3. Вид поверхности 1 м с диаметром пор 100 нм: а – исходной; б – после нанесения ППК покрытия толщиной около 40 нм

Заключение

1) Таким образом, разработаны эффективный способ формирования однородных полимерных микроструктур и метод модифицирования параметров капиллярно-пористой структуры трековых мембран поли-п-ксилиленом.

2) Показано, что максимальная неоднородность толщины ППК покрытия на стенках пор микрометровых размеров при стандартных режимах формирования не превышает 20%.

3) Показано, что в результате нанесения ППК покрытия на ПЭТФ ТМ с диаметром пор <1 мкм возможно изменение формы и размера пор порядка диаметра в концевых частях с сохранением формы и размера срединной части поры. При этом небольшая «бочкообразность» формы внутренней полости пор может способствовать повышению селективности ТМ, модифицированных ППК.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГППИ «Полимерные материалы и технологии» (задание 2.14) и БРФФИ (грант БРФФИ-ОИЯИ Ф07Д-006).

POLY-P-XYLYLENE DEPOSITION ON TRACK MEMBRANES FROM GAS PHASE

V.M.Stankevich ¹⁾, E.M. Tolstopyatov ²⁾, V.P.Selkin ³⁾, P.Yu. Apel' ³⁾, Yu.M. Pleskachevsky ⁴⁾

¹⁾ Educational Establishment «Gomel Engineering Institute» of the Ministry for Emergency Situations of the Republic of Belarus, Rechickoe Shosse Street 35A, 246023 Gomel, Belarus

e-mail: stankevich_v@mail.ru

²⁾ V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus

Kirov Street 32A, 246050 Gomel, Belarus

e-mail: etolstopy@mail.ru

³⁾ Joint Institute For Nuclear Research, Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, 141980 Dubna, Moscow region
A.V.Lykov Institute of Ytat and Mass Transfer of National Academy of Sciences of Belarus

P. Brovka Street 15, 220072 Minsk, Belarus

The possibility was shown to modify pore characteristics of track membranes by means of poly-p-xylylene deposition from gas phase at a pressure of 5... 10 Pa. The pores of micrometer diameter transform from the initial cylindrical to barrel-shaped form having minimal cross-section at its mouth and widened middle part. The pores of nanometer diameter acquire narrowed cross-section at their mouth only. The forecast is made that uniform coating of inside pore surface can be obtained only at ultra-low pressure of monomer during the deposition process.

Список литературы

1. Флеров Г.Н. // Вестн. АН СССР. – 1984. – № 4. – С. 35.
2. Catalog Lab. 50. Nuclepore Corporation. – California: Commerce Circle, Pleasanton. – 1980. – P. 1.
3. Реутов В.Ф., Дмитриев С.Н. // Рос. хим. журнал – 2002. – Т.46, № 5. – С. 74.
4. Плескачевский Ю.М., Толстопятов Е.М., Реутов В.Ф. и др. // Взаимодействие излучений с твердым телом: Материалы VI Международной конференции – Мн. – 2005. – С. 331.
5. Паркалов С.В., Станкевич В.М. // Новые функциональные материалы, соврем. технологии и методы исследования: Матер. 3 регион. конф. мол ученых, Гомель. – 2006. – С. 35.
6. Добрецова Л.Ю., Ермолаев С.В., Милинчук В.К. // Радиационная химия: Тез. докл. 4-й Баховской конференции. – М. – 2005. – С. 43.
7. Станкевич В.М., Паркалов С.В., Селькин В.П. // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: Материалы 2 Междунар. науч.-техн. конф. – Мн. – 2007. – С. 114.
8. Кардаш И.Е., Пелбалк А.В., Праведников А.В. // В кн.: Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений. – М. – 1984. Т. 19. – С. 66.
9. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. – М.: Мир, 1999. – 513 с.
10. Овчинников В.В., Селезнев В.Д. // Измерительная техника. – 1989. – № 3. – С. 12.
11. O.L. Orelovich and P.Yu. Apel' // Instruments and Experimental Techniques. – 2001. – Vol. 44, No. 1. – P. 111.
12. Gorham W.F. // J. Polym. Sci. : A-1. – 1966. – Vol. 4, No. 12. – P. 3027.
13. Stieglitz T., Kammer S., Wien S., Robitzki A. // Proc. IFESS 2002 Annual Conf. – 2002. – P. 231.
14. Tolstopyatov E.M. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2002. – Vol. 35. – P. 1516.
15. Tolstopyatov E.M., Yang S.H., Kim M.C. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2002. – Vol. 35. – P. 2723.
16. Vaeth K.M., Jensen K.F. // Chem. Mater. – 2000. – Vol. 12. – P. 1305.
17. Senkevich J.J., Jezewski C., Lu D. e.a. // Proc. Mat. Res. Soc. Symp. – 2004. – Vol. 812. – P. 3.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ ГЕЛИЯ НА ВРЕМЯ ЖИЗНИ НЕРАВНОВЕСНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ

М.И.Тарасик¹⁾, А.К.Федотов¹⁾, А.М. Янченко¹⁾, А.Н.Петлицкий²⁾, В.А.Пилипенко²⁾, Я.А.Соловьев²⁾
¹⁾ Белорусский государственный университет 220030, пр. Независимости 4, Минск, Беларусь
²⁾ НПО «Интеграл», 220108, ул. Корженевского 12, Минск, Республика Беларусь

Изложены результаты исследований поведения времени жизни неравновесных носителей заряда τ в нейтронно-легированном кремнии п-типа ($\rho \sim 90$ Ом.см) и полученным методом Чохральского р-типа ($\rho \sim 10$ Ом.см), а также его радиального распределения в плоскости полупроводниковых пластин до и после облучения ионами гелия в интервале доз $1 \times 10^{13} - 1 \times 10^{15}$ ион/см² и температурах отжига 475 – 850 °С. Предполагается, что полученные результаты могут быть использованы при обработке технологии создания современных солнечных элементов с повышенной преобразовательной способностью.

Введение

В технологии создания современных СБИС и оптоэлектронных полупроводниковых приборов наблюдается тенденция использования ионной имплантации примесей, не относящихся к легирующим. В этой связи интересными для промышленного применения являются методы создания внутреннего геттерирующего слоя для дефектов кристаллической структуры, основанные на внедрении ионов водорода и гелия [1-2].

Основная часть

С помощью СВЧ-техники исследовалось поведение времени жизни неравновесных носителей заряда τ в подложках кремния п- и р-типа проводимости марки КОФ-90 и КДБ-10 соответственно до и после их облучения ионами гелия с энергией ~ 100 кэВ в интервале доз облучения

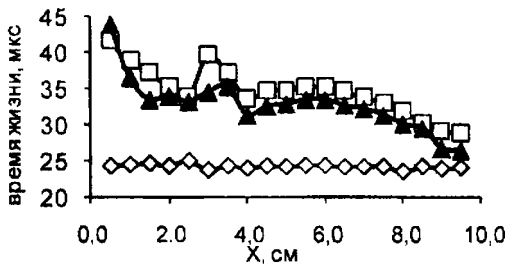


Рис.1. Радиальное распределение времени жизни в кремниевых пластинах (п-тип, 90 Ом .см) до (\diamond) и после имплантации ионами He (1×10^{15} ион/см²) и отжига при 850 °С (возбуждение красным (\blacktriangle) и инфракрасным (\circ) светом)

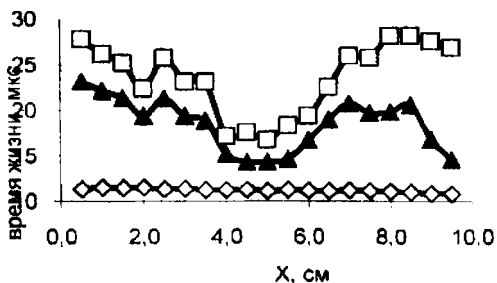


Рис.2. Радиальное распределение времени жизни в кремниевых пластинах (р-тип, 12 Ом.см) до (\diamond) и после имплантации ионами He (1×10^{15} ион/см²) и после отжига при 850 °С (возбуждение красным (\blacktriangle) и инфракрасным (\circ) светом)

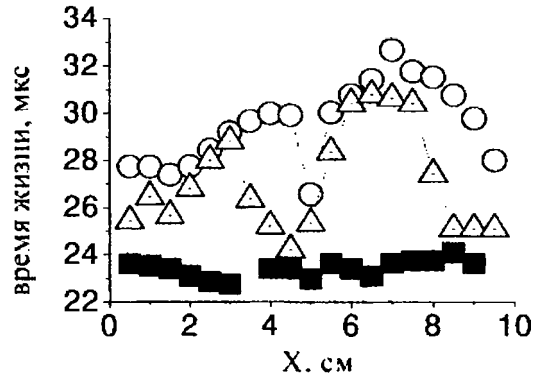


Рис.3. Радиальное распределение времени жизни в кремниевых пластинах КОФ 90 до (\blacktriangle) и после имплантации ионами He (3×10^{14} ион/см²) и после отжига при 475 °С (возбуждение красным (\blacktriangle) и инфракрасным (\circ) светом)

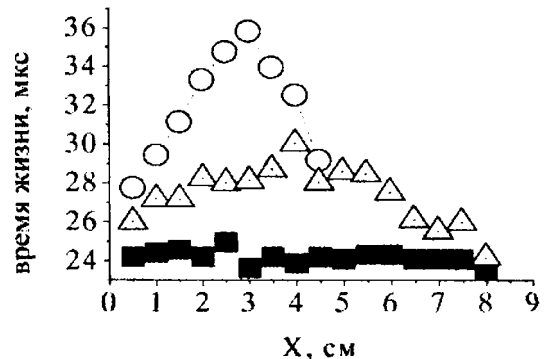


Рис.4. Радиальное распределение времени жизни в кремниевых пластинах КОФ 90 до (\blacktriangle) и после имплантации ионами He (1×10^{15} ион/см²) и после отжига при 475 °С (возбуждение красным (\blacktriangle) и инфракрасным (\circ) светом)

$1 \times 10^{13} - 1 \times 10^{15}$ ион/см² и последующего отжига при температурах 450-850 °С.

Время жизни измерялось фазовым методом с относительной погрешностью не более одного процента [3]. Возбуждение фотопроводимости осуществлялось светодиодами с разными длинами волн λ излучаемого света в интервале 0,45-0,85 мкм, что позволяло варьировать его глубину проникновения в полупроводник. Основные измерения осуществлялись при фотовозбуждении инфракрасным светом ($\lambda = 0,85$ мкм) с целью ре-

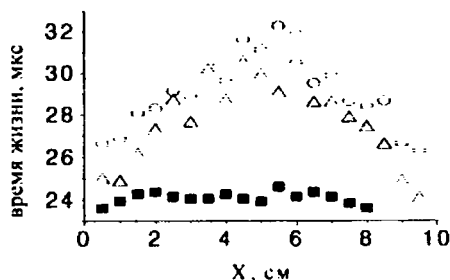


Рис.5. Радиальное распределение времени жизни в кремниевых пластинах КОФ 90 до (■) и после имплантации ионами He (1×10^{15} ион/см²) и после отжига при 600 °С (возбуждение красным (Δ) и инфракрасным (○) светом)

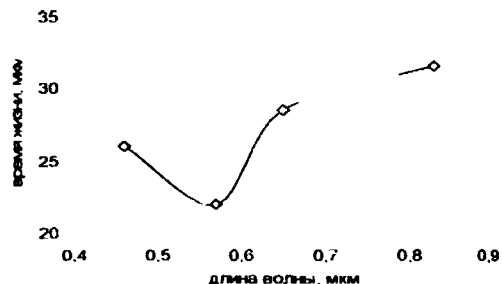


Рис.6. Зависимость времени жизни неравновесных носителей заряда в кремниевой пластине (p-тип, 12 Ом.см от длины волны возбуждающего света (доза 1×10^{15} ион/см² и после отжига 850 °С)

гистрации объемного τ и видимым красным ($\lambda = 0,65$ мкм) – для получения его поверхностного значения. Результаты исследований приведены на рис. 1-6.

Анализ результатов исследований показывает, что после имплантации ионами гелия и последующей термической обработки заметно увеличивается как объемное, так и поверхностное τ (от двух до десяти раз в зависимости от дозы облучения, температуры отжига и способа получения кристалла). Максимальный рост τ наблюдался для p-кремния при дозах облучения $\sim 1 \times 10^{14}$ ион/см² и температурах отжига ≥ 850 °С. Для отдельных объектов исследований наблюдается возникновение или заметный рост неоднородностей в радиальном распределении как объемного, так и поверхностного времени жизни (пики или впадины τ) (рис.1-5). Появление или обострение неоднородностей в распределении τ зависит от технологического процесса получения кристалла (его предыстории), а также от параметров имплантации и термообработки. При этом отдельные отклонения от средних значений могут составлять сто и более процентов. В особенности это относится к p-типу кремния, при выращивании которого примеси кислорода и углерода, а также остаточные собственные дефекты создают в объеме кристалла свои специфические распределения [4], которые при имплантации и термообработке могут существенно влиять на неоднородность распределения τ .

Увеличение τ при имплантации ионов гелия и термообработке объясняется эффектами геттерирования нежелательных металлических примесей, являющихся эффективными центрами рекомбинации неравновесных носителей заряда, нарушенным в процессе имплантации ионов гелия слоем [1]. Это подтверждает зависимость τ от длины волны возбуждающего света (рис.6), где минимум τ находится примерно на глубине залегания нарушенного слоя. Отсюда появляется возможность управления скоростью поверхностной рекомбинации, что очень важно для практического применения.

Заключение

Результаты приведенных исследований могут оказаться существенно полезными для оптимизации технологического процесса изготовления солнечных элементов, и, в первую очередь, для увеличения их коэффициента полезного действия.

Список литературы

1. Челябинский А.Р., Комаров Ф.Ф. Успехи физических наук, 2003, Т.173.№ 8, с.813-846..
2. Комаров Ф.Ф., Мильчанин О.В., Миронов А.М. // Вестник БГУ. Сер.1.2006. № 3, с.56-62.
3. Бураков А.В., Якубеня С.Н., Янченко А.М.. ПТЭ, 1986, № 4, с.226.
4. Рейви. К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. – М: Мир, 1984.-471с.

INFLUENCE OF HE IONS IRRADIATION ON THE LIFE TIME OF NONEQUILIBRIUM CHARGE CARRIERS IN SILICON SUBSTRATES

M.I. Tarasik¹), A.K. Fedotov¹), A.M. Yanchenko¹), A.N. Petlitskij¹ V.A. Pilipenko²), Ya.A. Solov'ev²)

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

phone: 209-55-43, e-mail: tarasik@bsu.by, fedotov@bsu.by

² "Semiconductor Device Factory" State-owned Enterprise Korzhenevskogo Street, 12, Minsk, 220108, Republic of Belarus, e-mail: petan@tut.by

The results of the study of the radial distribution by the substrate plane of nonequilibrium charge carriers life time in the neutron-doped n-type (with $\rho = 90$ Ω cm) and p-type ($\rho = 10$ Ω cm) Silicon subjected to He ions irradiation with the doses of 1×10^{13} – 1×10^{15} ions/cm² are presented. We believe that the obtained results can be used for operation of technology to produce the modern solar cells.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТВЕРДОГО СПЛАВА Т15К6 МОЩНЫМИ ИМПУЛЬСНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ И ПЛАЗМЕННЫМИ ПОТОКАМИ

В.В. Углов¹⁾, А.К. Кулешов¹⁾, Н.Н.Коваль²⁾, Ю.Ф. Иванов²⁾, А.Д. Тересов²⁾, В.М. Асташинский³⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр-т. Ф. Скорины, 4, 220050 Минск, Беларусь
тел. +375 17.2095512, uglov@bsu.by

²⁾Институт сильноточной электроники СО РАН

(634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/3, e-mail: koval@opee.hcei.tsc.ru)

³⁾ Институт молекулярной и атомной физики НАН РБ

(220072, Беларусь, г. Минск, пр. Независимости 70, e-mail: ast@imaph.bas-net.by)

Установлено, что с ростом плотности энергии (J_E) воздействия сильноточного электронного пучка (СЭП) и компрессионного плазменного потока (КПП) на твердый сплав Т15К6 происходит плавление и растворение частиц карбидов сплава с формированием пересыщенного по вольфраму твердого раствора ($W_{1-x}Ti_xC$) при кристаллизации. Воздействие СЭП с $J_E = 30$ и 50 Дж/см² позволяет увеличивать долю вольфрама в образующемся твердом растворе ($W_{1-x}Ti_xC$) и формировать более крупные дендритные образования ($W_{1-x}Ti_xC$) и дополнительные высокотвердые карбидные фазы вольфрама. В результате твердость сплава Т15К6 возрастает до 2 раз при КПП и в 3 раза при СЭП обработки.

Введение

Модификация материалов в результате обработки мощными импульсными потоками энергии (1-50 Дж/см²) достигается в результате быстрого нагреве поверхностного слоя выше температуры плавления, последующей его кристаллизации со скоростями охлаждения (10^4 – 10^8 К/с) и формирования слоя с низким уровнем механических напряжений, дисперсной структурой, высокой твердости и износостойкостью [1-5]. Эффект модификации не ограничивается только переплавленным слоем, важное значение имеет изменение микроstructures и уровня дефектности материалов на больших глубинах. В зависимости от времени и мощности импульсного воздействия изменяется характер структурно-фазовых преобразований в модифицированных слоях, а также их глубина [4,5].

Целью работы являлось исследование изменения морфологии, микроstructures, фазового состава, твердости модифицированных слоев сплава Т15К6 в зависимости от плотности энергии при воздействии сильноточными электронными пучками (СЭП) в сравнении с обработкой компрессионными плазменными потоками (КПП) подобной СЭП плотности энергии и длительности импульсного воздействия.

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования использовался спеченный твердый сплав Т15К6, имеющий по данным рентгеноспектрального анализа следующий усредненный элементный состав: W – 46, Ti – 12, Co – 5, C – 37 (ат. %). Основными фазовыми составляющими сплава являлись карбиды WC, (Ti,W)C и связующий их Co. Твердость сплава составляла 13+2 ГПа.

Обработка сплава электронным пучком проводилась 5 импульсами с длительностью ~ 100 мкс и частотой следования 0,3 Гц. Плотность падающей энергии (J_E) при воздействии одним импульсом СЭП составляла значения 10, 30 и 50 Дж/см². Соответствующие этим плотностям энер-

гий параметры обработки электронным пучком представлены в таблице.

Таблица. Параметры обработки сплава электронным пучком

Плотность падающей энергии в импульсе СЭП, Дж/см ²	Энергия (E) и плотность тока (J) в импульсе.
10	E = 10 кэВ; J = 10 А/см ²
30	E = 15 кэВ; J = 20 А/см ²
50	E = 25 кэВ; J = 20 А/см ²

Воздействие компрессионными плазменными потоками проводилось в газоразрядном магнитоплазменном компрессоре (МПК) компактной геометрии при начальном напряжении на конденсаторной батарее 4,5 кВ. Для изменения плотности энергии воздействующей на сплав изменялось расстояние между мишенью и катодом, которое составляло 8,12 и 14 см. Длительность разряда как и в СЭП составляла ~ 100 мкс. Обработка образцов производилась пятью импульсами с частотой следования ~ 0,1 Гц. Значения поглощенной образцами плотности энергии, оцененной по методике работы [6], составляли 13, 26 и 40 Дж/см².

Фазовый состав поверхностных слоев после воздействия концентрированными потоками энергии исследовался при помощи дифрактометра ДРОН 4.0 в геометрии Брега-Брентано с использованием монохроматического медного излучения. Морфология, микроstructure поверхности сплава, поперечных шлифов модифицированных слоев исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии и методом рентгеноспектрального анализа на растровом электронном микроскопе LEO 1455 VP.

Измерения твердости методом Виккерса проводилось на микротвердомере ПМТ-3 путем вдавливания алмазной пирамидки при нагрузке 2 Н.

Результаты и обсуждение

Микроstructure и фазовый сплав Т15К6 в исходном состоянии представляет собой частицы

карбида вольфрама (WC) и твердого раствора (Ti,W)C размером от долей до нескольких микрон, по границам карбидов преимущественно распределен Co (рис.1 а).

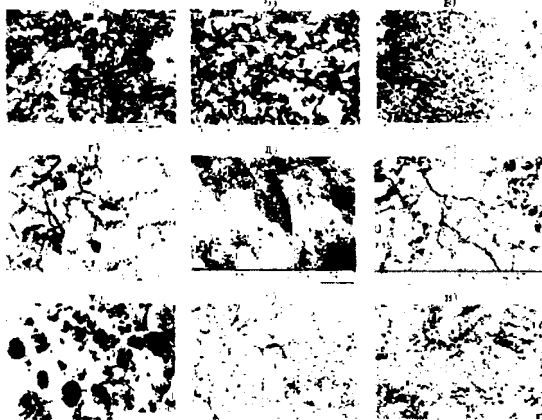


Рис. 1. Сканирующие электронные фотографии поверхности сплава Т15К6 (а) после воздействия СЭП и КПП в зависимости от плотности энергии (J_E , Дж/см²): б) СЭП, $J_E = 10$; в) СЭП, $J_E = 20$; г) СЭП, $J_E = 30$; д), е) СЭП, $J_E = 50$, разные участки поверхности; ж) КПП, $J_E = 13$; з) КПП, $J_E = 40$ (x20000); и) КПП, $J_E = 40$, (x60000).

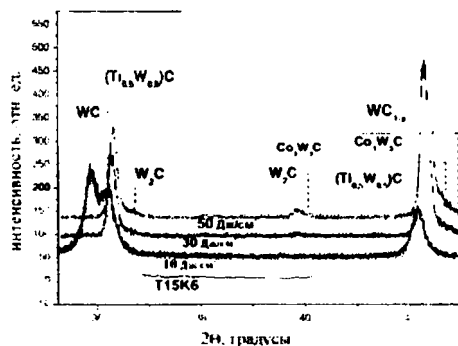
Результаты изменения морфологии поверхностных слоев сплава Т15К6 в зависимости от плотности энергии воздействия СЭП и поглощенной энергии при КПП обработке представлены на рис. 1. Из полученных данных следует, что обработка СЭП с $J_E = 10$ Дж/см² приводит к частичному поверхностному оплавлению зерен карбидов сплава (рис.1 б). Увеличение J_E до 30 Дж/см² формирует полностью оплавленный слой с ячеистой структурой, имеющей средний размер ячеек менее 1 мкм (рис.1 в). Границы ячеек имеют более светлый контраст в СЭМ изображении, что свидетельствует об их обогащении вольфрамом. При СЭП воздействии с $J_E = 50$ Дж/см² ячейки разрушаются и появляются дендритные образования с неоднородным распределением их по размерам от долей мкм до нескольких десятков мкм, увеличивается размер пор и трещин (рис.1 г,д).

Особенностью воздействия КПП с поглощенной J_E от 13 до 40 Дж/см² является подобная морфология поверхностного слоя после КПП при всех исследуемых значениях поглощенной J_E . Изображение морфологии поверхностного слоя сплава после КПП воздействия при различных увеличениях СЭМ представлены на рис. 1 е-и. Влияние роста плотности энергии проявляется в образовании более крупных пор и трещин. Также имеются наплывы, сформированные, вероятно, в результате выталкивания расплавленных капель на поверхность. СЭМ фотографии слоя сплава после КПП воздействия при больших увеличениях (рис. 1 з, и) выявляют элементный контраст дендритных образований в поверхностном слое с размером ~100 нм.

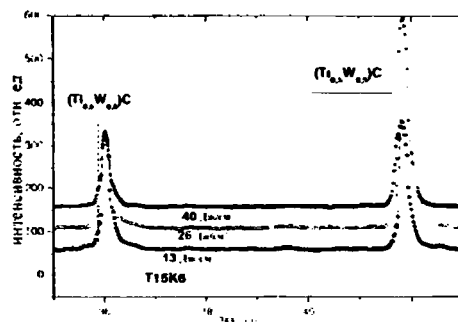
Более однородное распределение элементов сплава и размеров дендритов, а также другие упомянутые особенности морфологии поверхностного слоя после КПП обработки связаны, по-

нашему мнению, с волновым характером изменения давления создаваемого импульсом КПП по поверхности жидкого расплавленного слоя, приводящего к гидродинамическому перемешиванию расплавленного слоя.

Анализ полученных рентгенограмм образцов сплава Т15К6 после СЭП и КПП воздействия (рис.2 а,б) свидетельствует о формировании с ростом плотности энергии воздействия пересыщенного вольфрамом твердого раствора (W,Ti)C.



а)



б)

Рис.2. Участки рентгенограмм от поверхностных слоев твердого сплава после воздействия СЭП (а), КПП (б) в зависимости от плотности энергии.

Об этом свидетельствует рост интенсивности дифракционного рефлекса соответствующего твердому раствору (W,Ti)C и смещение его положения в область больших дифракционных углов (рис.2). В тоже время исчезает дифракционный рефлекс соответствующий WC.

Увеличение интенсивности дифракционного пика соответствующего твердому раствору с ростом плотности энергии после СЭП и КПП (рис.2) связано с ростом объемной доли твердого раствора, а, следовательно, формированием более толстого слоя пересыщенного твердого раствора. Следует отметить более значительное уменьшение ширины дифракционного пика твердого раствора при СЭП обработке по отношению к КПП, что связано с более крупной совершенной кристаллической структурой сформированного слоя. При СЭП обработке формируются новые фазы (Co₃W₃C, W₂C, WC_{1-x}), объемная доля которых возрастает при увеличении плотности энергии воздействия (рис.2 а).

Результаты измерения твердости, представленные на рис.3, свидетельствуют о том, что в случае КПП обработки твердость сплава возрас-

тает до 2 раз при изменении плотности энергии от 13 до 40 Дж/см². Воздействие СЭП с $J_E = 50$ Дж/см² позволяет увеличить твердость модифицированного поверхностного слоя в 3 раза. Более значительное увеличение твердости при СЭП обработке с $J_E = 50$ Дж/см² обусловлено возрастанием доли вольфрама в поверхностном слое твердого раствора ($W_{1-x}Ti_x$)C и формированием более крупных дендритных образований ($W_{1-x}Ti_x$)C, а также, образованием дополнительных карбидных фаз вольфрама, в том числе и карбида W_2C , который имеет более высокую твердость чем WC.

Заключение

Установлено, что с ростом плотности энергии воздействия СЭП и КПП на твердый сплав T15K6 происходит плавление и растворение частиц карбидов сплава с формированием пересыщенного по вольфраму твердого раствора ($W_{1-x}Ti_x$)C при кристаллизации. Особенностью обработки КПП является изменение давления плазменного потока по поверхности образца во время действия импульса, приводящего к гидродинамическому перемешиванию проплавленного слоя, однородному распределению элементов и образованию наноразмерным дендритных образований в поверхностном слое. В отличие от КПП воздействие СЭП с $J_E = 30$ и 50 Дж/см² позволяет увеличивать долю вольфрама в образующемся твердом растворе ($W_{1-x}Ti_x$)C и формировать более крупные дендритные образования ($W_{1-x}Ti_x$)C и дополнительные карбидные фазы вольфрама, в том чис-

ле и высокотвердого W_2C . В результате изменения морфологии и структурно-фазового состояния поверхностных слоев сплава T15K6 после воздействия КПП и СЭП его твердость возрастает до 2 раз для КПП обработки и в 3 раза для СЭП обработки.

Список литературы

1. Y.F. Ivanov, V.P. Rotshtein, D.I. Proskurovsky, P.V. Orlov, K.N. Polestchenko, G.E. Ozur, I.M. Goncharenko // *Surface and Coatings Technology* – 2000. - Vol. 125 - P. 251–256.
2. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. // *Известия ВУЗов. Физика*. - 2008. – N 5. - С. 60-70.
3. S.V. Grigoriev, V.N. Devjatkov, N.N. Koval, D.N.Teresov // *Proc. 9th international conference Modification of materials with particle beams and plasma flows, Tomsk, Russia, Publishing house of the IAO SR RAS, 2008, P.19-23*
4. V.V. Uglov, V.M. Anishchik, V.M.Astashinski, N.N. Cherenda, L.G. Gimro, A.V.Kovyaza // *Surface & Coatings Technology*. – 2005 – Volume 200, – P. 245-249.
5. Uglov V. V., Remnev G. E., Kuleshov A. K., Cherenda N. N., Astashinski V. M., Saltymakov M. S. *The influence of intense pulsed ion beams and compression plasma flows treatment on phase composition and mechanical properties of WC-TiC-Co hard alloy surface layer // Proc. of 9th int. conf. «Modification of materials with particle beams and plasma flows» 21-26 September. 2008. Tomsk. Russia., Publishing house of the IAO SR RAS. P.349-352.*
6. N.N. Cherenda, V.V. Uglov, V.M. Anishchik, A.K. Stalmashonak, V.M. Astashinski, A.M. Kuzmickii, A.V. Punko, G. Thorwath, B. // *Surface & Coatings Technology*. – 2006 – Volume 200, Issue 18-19. – P. 5334-5342."

MODIFICATION OF SURFACE LAYERS OF HARD ALLOY T15K6 AFTER TREATMENT BY PULSE POWERFUL ELECTRON AND PLASMA FLOWS.

V.V. Uglov¹⁾, A.K. Kuleshov²⁾, N.H. Koval²⁾, Y.F. Ivanov²⁾, A.D. Teresov²⁾, V.M. Astashinski³⁾

¹⁾Belarusian State University, 4 F. Scoriny Pr., 220050 Minsk, Belarus,
tel. +375 17 2095512, e-mail: uglov@bsu.by

²⁾Institute of high current electronics SO RAN (634055, Russia, Tomsk, pr. Akademitshesky, 2/3, e-mail: kov-al@opee.hcei.tsc.ru)

³⁾B.I.Stepanov Institute of Physics of Belarus National Academy of Sciences, Nezavisimosti 68, Minsk, 220072, Belarus, (+375 17) 2841065, ast@imaph.bas-net.by

It was found that the intensive fusion of carbides of tungsten and a solid solution layer of solid solution ($W_{1-x}Ti_x$)C supersaturated by tungsten forms in hard alloy T15K6 with the increase of treatment's energy density (J_E) high current electron beam (HCEB) and compression plasma flow (CPF). It was show that the increase degree of solid solution ($W_{1-x}Ti_x$)C supersaturated by tungsten and size of ($W_{1-x}Ti_x$)C dendrites and the formation more hardness phases of tungsten carbides by IHCEB impact with $J_E = 30$ и 50 J/sm². As a result the hardness of alloy T15K6 increases by a factor 2 after CPF treatment and by a factor 3 after HCEB treatment.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ КЛАСТЕРОВ СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ В ОБЛУЧЕННОМ КРЕМНИИ: КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО

В.И. Белько, В.Е. Гусаков*, Н.Н. Дорожкин

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, belko@bsu.by
*ГО НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

В работе описан алгоритм кинетического метода Монте-Карло (КМК) для моделирования формирования кластеров дефектов в кристаллах кремния. Реализован решеточный вариант КМК. Приведены результаты моделирования отжига междоузельных атомов и вакансий в каскаде смещений и проанализирована временная эволюция концентрации собственных дефектов.

Введение

Ионная имплантация является одним из основных этапов в технологии производства современных интегральных схем, поэтому процессы формирования кластеров собственных дефектов в ионно-облученном кремнии привлекают значительное внимание.

На атомарном уровне широко распространены два подхода к исследованию кинетики образования и эволюции кластеров дефектов. С одной стороны, можно создать модельный кристаллит и провести отжиг этой системы при желаемых температурах методом молекулярной динамики (МД). С другой стороны, можно рассчитать параметры взаимодействия между различными индивидуальными дефектами, используя расчеты из первых принципов, и исследовать процесс формирования кластеров из отдельных подвижных дефектов кинетическим методом Монте-Карло (КМК). Однако наиболее перспективным представляется сочетание обоих подходов, которое взаимно компенсирует их слабые стороны.

Молекулярная динамика позволяет моделировать возможные конфигурации точечных дефектов, кинетику их перемещения по кристаллу и взаимодействия между собой. Присущая методу МД ограниченная максимальная длительность отжига, соответствующая в лучшем случае десяткам наносекунд реального времени, делает его непригодным для изучения кластеризации дефектов, происходящей в течение больших промежутков времени. Следовательно, представляется перспективным использовать МД как инструмент для первичной селекции возможных базовых конфигураций индивидуальных точечных дефектов и их малых кластеров. Поскольку количество первичных базовых конфигураций, отобранных по результатам МД моделирования, ограничено, представляется возможным уточнить их с использованием хотя и крайне затратных по вычислительным ресурсам, но намного более точных расчетов из первых принципов.

Таким образом, мы получаем необходимые входные данные для моделирования кинетическим методом Монте-Карло, что, в свою очередь, дает возможность рассчитывать кинетику не только образования малых кластеров дефектов, но и роста кластеров на масштабах времен от микро- до миллисекунд.

В данной работе рассматривается алгоритм кинетического метода Монте-Карло и особенности его реализации при решении задач по моде-

лированию отжига собственных дефектов в кремнии. Входные параметры для КМК получены методом молекулярной динамики. Уточнение основных конфигураций кластеров и их характеристических энергий проводилось с использованием методов квантовой химии.

Кинетический метод Монте-Карло

Общее описание метода

Кинетический метод Монте-Карло может быть реализован либо в решеточном варианте, либо в более простом – объектном. В последнем случае эволюция системы происходит только посредством процессов захвата/диссоциации. Когда кластер, образованный n элементарными дефектами, захватывает/освобождает мономер, он переходит в наиболее устойчивую конфигурацию из $n+1(n-1)$ элементарных дефектов. В результате кинетика определяется только относительной устойчивостью конфигураций с самой низкой энергией формирования. Возможными событиями являются освобождение, захват и диффузионный прыжок мономера, в то время как комплексы дефектов служат неподвижными источниками (стоками) для мономеров.

Решеточный вариант КМК предполагает, что все «реагирующие» объекты в любой момент времени находятся в узлах решетки. При этом энергия системы рассчитывается с помощью парного потенциала взаимодействия между дефектами.

Среди имеющихся программных реализаций метода кинетического Монте-Карло наиболее точным является метод [1]. Его преимущества обусловлены тем, что он включает в себя метод поиска седловых точек потенциальной поверхности, т. е. практически сам строит карту возможных переходов. В мировой сети имеется доступный код [2], но его использование требует чрезмерно больших затрат машинного времени и возможно лишь в сочетании с коммерческим пакетом для расчетов из первых принципов VASP [3]. Имеются и другие доступные программные реализации алгоритма кинетического метода Монте-Карло, но каждый из них разработан и оптимизирован для решения определенного класса задач (например, миграция атома по поверхности, изучение кинетики роста пленок и т.п.). В данной работе рассматривается комплекс программ для моделирования эволюции дефектов (собственных междоузлий, вакансий и их малых кластеров) в кри-

сталле кремния. Реализован решеточный вариант алгоритма КМК, однако при описании малых кластеров их геометрия не учитывалась и выбиралась конфигурация кластера с наименьшей энергией формирования.

Алгоритм кинетического метода Монте-Карло

Построение решетки. Из всех точек прямоугольного параллелепипеда, имеющих целочисленные координаты (x,y,z), выбираем подмножество, обладающее заданной (в нашем случае решетка со структурой алмаза) симметрией. Для построения решетки была разработана эффективная процедура расчета узлов решетки с использованием побитовых операций над целыми числами и найденных закономерностей для координат узлов решетки. Строится также дополнительная решетка, состоящая из позиций тетраэдрических междоузлий.

На некоторые узлы решетки помещаем дефекты. Дефект связан с узлом решетки и может быть точечным либо составным. *Точечный дефект* имеет тип (расщепленное междоузлие, Т-междоузлие, вакансия и т.д.) и может иметь ориентацию (вектор направления с целочисленными координатами). *Составной дефект* состоит из нескольких точечных дефектов одного типа (*мономеров*) и может занимать один или несколько узлов основной и/или дополнительной решетки. Составной дефект тоже имеет тип (сферический, линейный, и т.д.).

Дефект также имеет набор кинетических параметров: карту переходов (вектора перехода, определяющие на какие другие узлы решетки он может перейти), карту реакций (показывающую, как дефект взаимодействует с другим дефектом, если они оказываются в пределах радиуса захвата), карту превращений: дефекты могут спонтанно изменять свой тип путем *эмиссии* (составной дефект испускает мономер) или *трансформации* (линейный составной дефект переходит в сферический и т.п.).

Первый этап работы алгоритма – инициализация – генерация дефектов в соответствии с их распределением по пространству и типам. В результате 0,01-1% узлов решетки оказываются занятыми дефектами. После инициализации ставим счетчик времени моделирования на 0 ($t=0$).

На каждом шаге по времени выполняем следующие операции. Вычисляем скорости всех возможных переходов и превращений для каждого дефекта r_{ij} (i – номер дефекта, j – номер перехода или превращения), находим общую сумму $r = \sum r_{ij}$. Генерируем случайное число из интервала (0, r). Выбираем один из дефектов и соответствующее событие по правилу пропорциональности. Увеличиваем время моделирования на величину $\Delta t=1/r$.

Далее перемещаем *выбранный* дефект в новый узел решетки в соответствии с картой переходов или осуществляем его преобразование в соответствии с картой трансформаций. Если в карте переходов или трансформаций есть несколько возможных путей, выбираем один из них по правилу пропорциональности. Проверяем, попал ли перемещенный дефект в область взаи-

модействия с каким-нибудь другим дефектом. Если да, смотрим карту реакций и выполняем реакцию; при этом пара дефектов превращается в дефект другого типа. Если дефект вышел за границу ячейки, применяем периодические граничные условия. Затем переходим к следующему шагу по времени.

Через определенные достаточно большие промежутки времени координаты всех дефектов помещаем в файлы специального формата для последующей визуализации. Во время работы программы КМК пользователь имеет возможность просматривать эти файлы в фоновом режиме с помощью программы визуализации.

Входные параметры для моделирования методом Монте-Карло

При выборе входных данных для КМК были проведены необходимые расчеты методом классической молекулярной динамики. Кроме того, были проанализированы результаты по теоретическим расчетам диффузионных параметров (барьерная энергия миграции E_m и предэкспоненциальный множитель d_0) для моно-, ди- и тримеждоузлий в кремнии методом классической МД [5], квантовой МД в приближении сильной связи [6] и МД из первых принципов [7]. Также были проведены расчеты методами квантовой химии (уровнение Хартри-Фока в NDDO приближении, параметризация PM5). Данные для моделирования кинетики вакансий были взяты из работы [8]. Таким образом, для моделирования методом Монте-Карло были использованы параметры, представленные в таблице.

Для расчета вероятности диффузионного прыжка использовалась формула:

$$r = 6 d_0 \exp(-E_m/(kT))/a^2,$$

где a – длина прыжка (2.352 или 3.84 Å к ближайшим или следующим соседям, соответственно), k – постоянная Больцмана.

Для расчета вероятности эмиссии мономера из кластера использовалась формула:

$$r = 6 d_0 \exp(- (E_m + E_b)/(kT))/a^2,$$

где E_b – энергия связи, выигрыш в энергии при присоединении мономера к кластеру). Энергия связи для кластеров междоузлий в наших расчетах была равна 2.6 эВ, а для кластеров вакансий – 1.1 эВ.

Чтобы избежать чрезмерного усложнения алгоритма, а также ввиду отсутствия достаточной информации о вероятностях некоторых процессов, в работе использовались следующие упрощения. Собственное междоузлие всегда представляет собой <110>-гантель и совершает диффузионный прыжок сразу в позицию вторых соседей, минуя промежуточную Т-позицию. Если число мономеров в кластере больше 3 для междоузлий или больше 2 для вакансий, то он неподвижен. Радиус захвата равен расстоянию до вторых соседей для мономеров и димеждоузлий (дивакансий), и расстоянию до третьих соседей – для кластеров больших размеров. Реакции дефектов только парные. После эмиссии образовавшийся мономер помещается сразу на расстояние третьих соседей от исходного кластера.

Результаты моделирования

Были проведены тестовые расчеты по моделированию отжига междоузлий и вакансий, образовавшихся после низкоэнергетической имплантации с высокой дозой. В нашем условном примере исходная концентрация распределенных в приповерхностном слое толщиной 500 Å точечных дефектов равна 5%. Число междоузлий было на 1% больше числа вакансий, чтобы промоделировать эффект, когда часть вакансий оказывается занята атомами примеси, и возникает фракция «избыточных» собственных междоузлий. По направлениям x и y использовались периодические граничные условия, в то время как поверхность $z=0$ считалась идеальным стоком для дефектов, т.е. дефект, достигший левой границы слоя, исчезает. Правая граница слоя была удалена на достаточно большое расстояние, т.е. можно считать, что дефекты могут без ограничений мигрировать вправо. Моделирование проводилось при температуре 1300 К, которая несколько выше типичной температуры отжига, и в течение времени, достаточного для того, чтобы произошла аннигиляция или кластеризация всех дефектов.

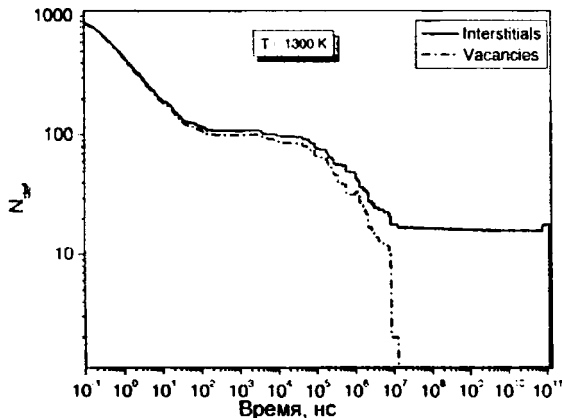


Рис.1. Эволюция общего числа междоузлий и вакансий в зависимости от времени во время отжига при температуре 1300 К (исходная концентрация дефектов 5%).

Результаты представлены на рисунках 1 и 2, причем можно выделить три стадии процесса. На первой стадии происходит активная рекомбинация вакансий и междоузлий; на второй стадии число вакансий становится заметно меньше, поскольку при данной температуре кластеры вакансий менее устойчивы, и вакансии могут диффузии к поверхности; на третьей стадии оставшиеся междоузлия мигрируют к поверхности. Третья стадия (период $10^7 - 10^{11}$ нс) иллюстрирует так называемую «+1 модель».

На рисунке 2 для сравнения представлен результат расчета с теми же входными параметрами, но с другой установкой генератора случайных чисел.

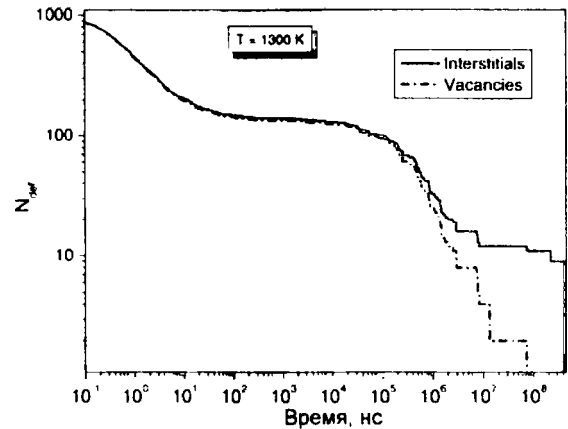


Рис.2. Эволюция общего числа междоузлий и вакансий в зависимости от времени во время отжига при температуре 1300 К (исходная концентрация дефектов 5%) – повторный расчет с другой установкой генератора случайных чисел.

Входные параметры для моделирования методом Монте-Карло

Дефект		Барьерная энергия миграции (E_m), эВ	d_0 , $\text{см}^2/\text{с}$	Длина диффузионного прыжка, см
тип	размер кластера			
I-split	1	0.8	$1 \cdot 10^{-3}$	$3.84 \cdot 10^{-8}$
I_n	2	0.5	$1 \cdot 10^{-4}$	$2.352 \cdot 10^{-8}$
I_n	3	1.8	$1 \cdot 10^{-2}$	$2.352 \cdot 10^{-8}$
I_n	>3	-	$\rightarrow 0$	
V	1	0.4	$5 \cdot 10^6$	$2.352 \cdot 10^{-8}$
V_n	2	1.2	$2 \cdot 10^6$	$2.352 \cdot 10^{-8}$
V_n	>=3	-	$\rightarrow 0$	$2.352 \cdot 10^{-8}$

Литература

1. Henkelman, G., Jonsson, H. // J. of Chem. Phys. 2001. V. 115. N. 21 P. 9657.
2. <http://theory.cm.utexas.edu/vtsttools/akmc/>
3. <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>
4. <http://xmd.sourceforge.net/>
5. Posselt, M., Gao, F. et al. // Phys. Rev. B 2005. V. 71. P. 245202.
6. Cogoni, M., Uberuaga, B.P. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 121203(R)
7. Sahli, B., Fichtner, W. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 245210.
8. Caliste, D., Pochet, P. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 135901.

MODELLING OF FORMATION OF CLUSTERS OF INITIAL DEFECTS IN IRRADIATED SILICON: KINETIC MONTE - CARLO METHOD

V. I. Belko, V. E. Gusakov*, N. N. Dorozhkin
 Belarusian State University, Minsk, Belarus, belko@bsu.by
 Scientific-Practical Materials Research Center of NAS, Minsk, Belarus

The algorithm of a kinetic Monte-Carlo method (KMC) for modeling of formation of clusters of defects in silicon crystals is described. The lattice variant of KMC has been realized. Results of modeling of annealing of selfinterstitial atoms and vacancies in the cascade of displacement are presented and time evolution of concentration of defects has been analyzed.

ВЛИЯНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО УСКОРЯЮЩЕГО НАПРЯЖЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АЛМАЗОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМЕННЫМ ОСАЖДЕНИЕМ

В.К. Гончаров, Г.А. Гусаков, О.В. Кречотень, М.В. Пузырев*, М.П. Самцов
НИИ ПФП им. А.Н.Севченко БГУ ул. Курчатова, 7, 220108 г. Минск Беларусь,
тел., факс: +375-17-2125644, e-mail: puzyrev@bsu.by

В настоящей работе установлено, что величина отрицательного ускоряющего потенциала, приложенного к подложке, оказывает существенное влияние на структуру и свойства алмазоподобных углеродных пленок, получаемых лазерно-плазменным методом. Установлено, что характеристики углеродных пленок определяются двумя конкурирующими процессами. С одной стороны, рост ускоряющего напряжения приводит к увеличению доли sp^3 -связанного углерода в осаждаемых покрытиях. С другой стороны, увеличение энергии углеродных частиц приводит к разупорядочению структуры алмазоподобных углеродных пленок. Показано, что наилучшими характеристиками обладают пленки, осажденные при величине дополнительного ускоряющего напряжения - 480 В.

Введение

В настоящее время значительный интерес проявляется к развитию технологий нанесения тонких алмазоподобных углеродных пленок (АУП) на различные материалы. Такие покрытия могут обладать рядом уникальных свойств: высокие твердость, износостойкость, коррозионная стойкость, электрическое сопротивление, оптическая прозрачность и т.д. Благодаря этому АУП находят все более широкое применение в современных высоких технологиях. Одним из наиболее перспективных методов осаждения АУП является лазерно-плазменный метод. В отличие от широко распространенного CVD-метода он позволяет получать химически чистые углеродные пленки без примеси водорода с высоким содержанием sp^3 -гибридизованного углерода. Тем не менее, до сих пор отсутствует целостная модель, описывающая процессы, происходящие при лазерно-плазменном осаждении углеродных пленок. Нет полной ясности и в вопросе влияния условий осаждения на структуру получаемых покрытий.

Известно [1,2], что при лазерно-плазменном осаждении углеродных пленок большую роль играет кинетическая энергия частиц углеродной плазмы. На кинетическую энергию частиц можно влиять, меняя плотность мощности воздействующего лазерного излучения, а также прикладывая отрицательный потенциал между мишенью и подложкой. Однако, приводимые в литературе данные [3-10] о влиянии электрического потенциала, прикладываемого к подложке, на структуру и свойства осаждаемых АУП носят противоречивый характер. Например, в [3] сообщается о положительном влиянии отрицательного смещения на подложке в интервале 150 – 500 В на процесс формирования алмазоподобных пленок. В [6] не обнаружено никакого различия между пленками, полученными при наличии электрического смещения на подложке 0, - 100, - 500 или + 500 В. В ряде работ [8-10] было показано, что зависимости содержание sp^3 -гибридизованного углерода и связанных с этим параметром характеристик АУП от величины отрицательного потенциала на подложке имеют четко выраженный максимум в диапазоне 60 – 100 В. Дальнейшее увеличение отрицательного смещения приводит к уменьшению

доли sp^3 -связей и к деградации основных характеристик АУП.

Исходя из сказанного выше, в настоящей работе ставилась цель исследовать влияние дополнительного ускоряющего напряжения на структуру и свойства АУП, получаемых лазерно-плазменным осаждением.

Методика эксперимента

Для осаждения АУП применялся YAG:Nd³⁺ лазер LS-2137 фирмы Lotis-TII с частотой следования лазерных импульсов 5 Гц, длиной волны $\lambda = 1064$ нм и длительностью импульса $\tau = 20$ нс. Энергия лазерного импульса регистрировалась с помощью измерителя энергии ИМО-3. Во всех проведенных экспериментах плотность мощности лазерного излучения составляла $1,7 \times 10^8$ Вт/см² при длительности осаждения - 4000 лазерных импульсов. Лазерное излучение фокусировалось на графитовую мишень, расположенную в вакуумной камере при давлении около $2,6 \times 10^{-3}$ Па. Мишени были изготовлены из графита МГ10СЧ и устанавливались под углом 45° к оси лазерного пучка. В качестве подложек использовались пластины, изготовленные из кремния КДБ10 и бронзы марки БРОФ06-15. На подложку подавалось дополнительное отрицательное напряжение, величина которого варьировалась в диапазоне от 0 до - 720 В. Осаждение пленок проводилось при комнатной температуре.

Структура углеродных пленок изучалась методом комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КР регистрировались с использованием спектрометра модели 1403 фирмы Spex. Возбуждение проводилось с помощью аргонового лазера с длиной волны 514,5 нм. Мощность излучения на образце составляла 100 мВт при диаметре возбуждающего пучка ~ 3 мкм. Спектральное разрешение составляло 5 см⁻¹. Измерения микротвердости проводились на микротвердометре ПМТЗ при нагрузке 1,5 Н с выдержкой 10 с. Для каждого образца проводилось не менее 20 измерений. Более подробно методика измерений описана в [11]. Толщина покрытий определялась при помощи профилометра Talystep (США).

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведена зависимость толщины осаждаемых углеродных пленок от величины отрицательного смещения на подложке. Видно, что толщина АУП слабо зависит от величины ускоряющего напряжения в интервале от 0 до -480 В. При дальнейшем увеличении отрицательного смещения на подложке наблюдается резкое уменьшение толщины осаждаемых покрытий.

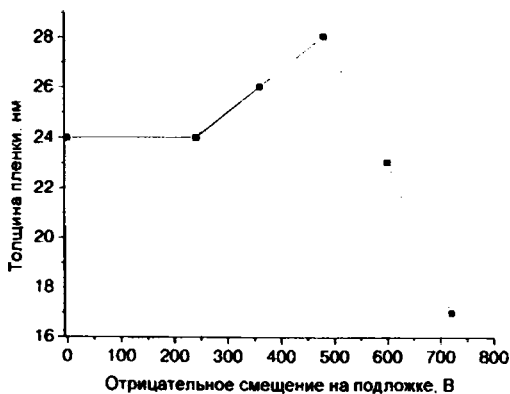


Рисунок 1. Зависимость толщины алмазоподобных углеродных пленок от величины отрицательного смещения на подложке.

На рисунке 2 приведены спектры КРС УП, осажденных при различных значениях дополнительного ускоряющего напряжения.

Поскольку спектры КРС углеродных пленок, как правило, представляют собой композицию нескольких широких перекрывающихся полос, для анализа полученных результатов использовалось разложение спектров, приведенных на рисунке 2, при помощи функции Гаусса. Характеристики спектров КРС углеродных пленок, осажденных при различных значениях дополнительного ускоряющего напряжения, приведены в таблице. Видно, что при низких значениях ускоряющего напряжения ($U < -480$ В) спектры КРС содержат две широкие полосы с максимумами в диапазонах 1325...1350 и 1530...1540 см^{-1} , известные как D- и G-пики.

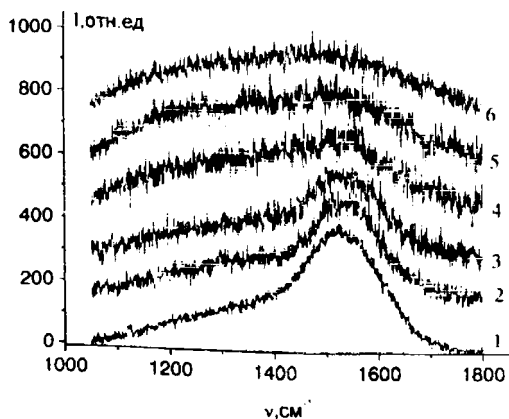


Рисунок 2. Спектры КРС углеродных пленок, осажденных при различных значениях дополнительного ускоряющего напряжения: 1 – 0 В; 2 – 240 В; 3 – 360 В; 4 – 480 В; 5 – 600 В; 6 – 720 В.

Таблица. Характеристики спектров КРС алмазоподобных углеродных пленок, осажденных при различных значениях дополнительного ускоряющего напряжения.

Ускоряющее напряжение, В	Положение максимумов полос в спектрах КРС, см^{-1}	Относительная интенсивность полос
0	1347	0,727
	1536	1
-240	1341	0,659
	1541	1
-360	1328	0,633
	1538	1
-480	1191	0,280
	1331	0,361
	1523	1
-600	1210	0,350
	1354	0,023
	1497	1
-720	1210	0,231
	1481	1

Данная картина характерна для алмазоподобных углеродных пленок [12,13]. В интервале значений ускоряющего напряжения от 0 до -360 В спектры КРС осаждаемых углеродных пленок изменяются слабо. Следует лишь отметить некоторое уменьшение соотношения интенсивностей D- и G-пигов $I(D)/I(G)$ с ростом отрицательного смещения на подложке. Согласно модели [12], предложенной для описания спектров КРС алмазоподобных углеродных пленок, уменьшение соотношения $I(D)/I(G)$ свидетельствует об уменьшении размеров кластеров sp^2 -связанного углерода и об увеличении содержания sp^3 -связанного углерода в осаждаемых покрытиях. При ускоряющем напряжении -480 В соотношение $I(D)/I(G)$ резко падает. Наблюдается заметное смещение максимума G-пигов в низкочастотную область. Кроме того, в спектре появляется дополнительная полоса с максимумом вблизи 1190 см^{-1} . Эта полоса, известная как T-пик, наблюдается в спектрах КРС нанокристаллического алмаза и алмазоподобных углеродных пленок с высоким содержанием sp^3 -связей [12,13]. Таким образом, можно предположить, что АУП, осажденная с отрицательным смещением на подложке -480 В, содержит преимущественно кластеры sp^3 -связанного углерода.

Дальнейшее увеличение ускоряющего напряжения приводит к полному исчезновению D-пигов. Максимум G-пигов продолжает смещаться в низкочастотную область, а максимум T-пигов – в высокочастотную. В результате перекрывания этих полос спектры КРС осаждаемых пленок представляют собой одну широкую полосу в диапазоне 1000...1800 см^{-1} . Подобная картина изменения спектров КРС говорит об уменьшении размеров кластеров sp^3 -связанного углерода до 2-3 нм и об образовании большого числа оборванных связей [14]. По-видимому, при больших значениях ускоряющего напряжения (более -480 В) происходит разупорядочение структуры осаждаемых покрытий ускоренными углеродными частицами. В пользу этого предположение говорит и уменьшение толщины осаждаемых УП при увеличении отрицательного смещения на подложке в диапазоне от -480 до -720 В (рисунок 1). Уменьшение

толщины АУП происходит, скорее всего, в результате распыления поверхности покрытий ускоренными углеродными частицами.

Результаты анализа спектров КРС коррелируют с данными по изменению микротвердости осаждаемых АУП с ростом величины ускоряющего напряжения, приведенными на рисунке 3. Видно, что микротвердость пленок имеет максимум при отрицательном смещении на подложке 480 В. Дальнейший рост ускоряющего напряжения приводит к снижению микротвердости осаждаемых покрытий.

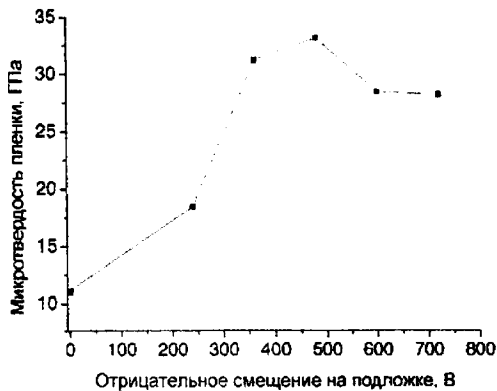


Рисунок 3. Зависимость микротвердости алмазоподобных углеродных пленок от величины отрицательного смещения на подложке.

Заклучение

В результате проведенных экспериментов установлено, что величина дополнительного ускоряющего отрицательного потенциала, приложенного к подложке, оказывает существенное влияние на структуру и свойства АУП, осаждаемых лазерно-плазменным методом. Характеристики

АУП определяются двумя конкурирующими процессами. С одной стороны, рост ускоряющего напряжения приводит к увеличению доли sp^3 -связанного углерода в осаждаемых покрытиях. С другой стороны, увеличение энергии углеродных частиц приводит к разупорядочению структуры АУП.

Список литературы

1. J.Robertson // *Diamond & Related Materials*. – 2005. – 14. – P.942.
2. H.C.Ong and R.P.H.Chang // *Phys.Rev.B*. – 1997. – 55. – P.13213.
3. T.Sato, S.Furuno, S.Iguchi and M.Hanahuga // *Jap.J.Appl.Phys*. – 1988. – 25. P.355.
4. K.Yamamoto, Y.Koga, S.Fujiwara and F.Kokai // *Jap.J.Appl.Phys*. – 1997. – 36. - L1333.
5. C.B.Collins, F.Davanloo, E.M.Juengerman, W.R.Osborn and D.R.Jander // *Appl. Phys. Lett*. – 1989. – 54. - P.216.
6. D.L.Pappas, K.J.Sacnger, J.Bruley, W.Krakow, J.J.Cuomo, T.Cu and R.W.Collins // *J. Appl.Phys*. – 1992. – 71. – P.5675.
7. J.Y. Sze, B.K. Tay, D. Sheeja, S.P. Lau, Y.Q. Fu, Daniel H.C. Chua, W.I. Milne // *Thin Solid Films*. – 2004. – 447 – 448. – P.48.
8. P.J.Fallon, V.S.Veerassamy, C.D.Davis, J.Robertson, G.A.J.Amaratunga, W.I.Milne, J.R.Koskinen // *Phys.Rev.B*. – 1993. – 48, N7. - P.4777.
9. M. Chhowalla, J. Robertson, C. W. Chen, S. R. P. Silva, C. A. Davis, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne. // *J. Appl. Phys*. – 1997. – 81, N1. - P.139.
10. A.C.Ferrari, A.Libassi, B.K.Tanner, V.Stolojan, J.Yuan, L.M.Brown, S.E.Rodil, B.Kleinsorge, and J.Robertson. // *Phys. Rev B*. – 2000. – 62, N16. - P.11089.
11. V.Goncharov, G.Gusakov, M.Puzyrou // *VII Symposium of Belarus and Serbia on Physics and Diagnostics of Laboratory and Astrophysical Plasmas: Proceedings Minsk, 2008*. – P.130.
12. A. C. Ferrari and J. Robertson.// *Phys. Rev. B*. – 2000. – 61. – P.14095.
13. A. C. Ferrari and J. Robertson. // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. – 2004. – 362. – P.2477.
14. А.В.Тюрина, А.А.Золотухин, А.Н.Образцов // *Письма в ЖТФ*. – 2006. – 32. С.1-6

INFLUENCE OF THE ADDITIONAL ACCELERATING POTENTIAL ON A STRUCTURE AND CHARACTERISTICS DIAMOND-LIKE CARBON FILMS PRODUCED BY THE LASER-PLASMA DEPOSITION

V. Goncharov, G. Gusakov, O. Krekten, M.V. Puzyrev*, M. Samtsov

A.N.Sevchenko *Scientific-Research Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University, Kurchatov Str. 7, 220108, Minsk, Belarus, tel., fax: +375-17-2125644, e-mail: puzyrev@bsu.by*

Laser-plasma deposition is one of the most perspective production methods of the hydrogen free chemical pure carbon films with high contents sp^3 -bonds. Such films approach to the of the natural diamond monocrystals by some properties. In this work carbon films were produced by the laser-plasma method with an employment laser.

It has been determined that a value of the negative bias between target and substrate influence on structure and characteristics of the diamond-like carbon film deposited by the laser-plasma method. It has been shown that characteristics diamond-like carbon films are determined two competition processes. On the one hand, the accelerating potential increase brings to an increase of the quantity of the sp^3 -bound carbon in the deposition films. On the other hand, an increase of the carbon particles energy brings to the disordered structure of the diamond-like carbon films. It has been shown that best characteristics have films deposited at a value of the additional accelerating voltages - 480 V.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРО- И НАНОРАЗМЕРНЫХ ОСТРИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРЕКОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Д.Л. Загорский¹⁾, С.А. Бедин^{1,2)}, О.Г. Рыбалко^{1,3)}, В.А. Олейников⁴⁾, И.В. Разумовская²⁾, Г.Г. Бондаренко³⁾

¹⁾ Институт кристаллографии РАН, Москва, Ленинский пр-т. 59, mic@eimb.ru;

²⁾ Московский педагогический государственный университет, Москва, ул. М. Пироговская, 1;

³⁾ Московский институт электроники и математики, Москва, Б. Трехсвятительский пер., 3

⁴⁾ Институт биоорганической химии РАН, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 16/10.

В настоящей работе металлические острия различной формы были получены методами трековых технологий (облучение, последующее травление и гальваническая репликация образовавшихся пор). Ансамбли из таких свободно стоящих металлических острий были использованы в качестве подложки для эмиссии ионов в масс-спектрометре. В работе исследованы различные параметры этого процесса. Показано, что интенсивности сигнала масс-спектра возрастает при увеличении количества нанесенного вещества и повышении интенсивности лазерного воздействия. Показана обратная зависимость интенсивности от поверхностной плотности острий. Также в работе проведено исследование реплик в полимерной матрице. Метод позволил оценить проводимость отдельных нанопроволок, которая острий с диаметрами 50 и 100 нм составила $1.8 \cdot 10^{-3}$ ом·м и $2.5 \cdot 10^{-3}$ ом·м.

Введение

Среди существующих методов получения наноструктур метод матричного синтеза является одним из самых перспективных [1]. Ионно-трековые технологии (облучение тяжелыми ионами полимера с последующим вытравливанием образующихся латентных треков) дают уникальную возможность создания матриц для последующего заполнения (репликации) необходимым веществом. Заполнение, в свою очередь, чаще всего проводится гальваническими методами. Огромным достоинством такого подхода является то, что формой и размерами образовавшихся слепков поровой структуры, можно управлять на разных этапах их получения.

Получение шаблонной матрицы и ее «репликация»

Облучение Метод шаблонного (матричного) синтеза уже начал достаточно широко применяться для получения металлических наноструктур. При этом в качестве матрицы обычно используется либо пористый оксид алюминия, либо промышленные трековые мембраны. Однако ТМ не всегда является лучшей матрицей для получения реплик. Традиционно поры в ТМ имеют различный наклон (что достигается путем изменения наклона пленки в процессе ее облучения и дает возможность уменьшить вероятность нежелательного перекрытия пор), достаточно высокую плотность (необходимую для повышения производительности мембраны) и цилиндрическую форму. Совокупность этих параметров определяется основным назначением ТМ в качестве фильтров. Для задач матричного синтеза требуются несколько иные параметры - строго перпендикулярная ориентация пор по отношению к поверхности, сравнительно невысокая плотность пор (об этом будет сказано ниже) и возможность изменения формы пор. Поэтому в настоящей работе использовались на промышленные ТМ, а специально приготовленные матрицы. Для их приготовления полимерная пленка ПЭТФ облучалась ионами аргона и криптона с энергиями около 2 МэВ/нуклон; пучок ионов попадал на пленку строго перпендикулярно, плотность облучения варьировалась от 10^6 до 10^8 см⁻². Облуче-

ние пленки ионами производилось в Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований в г. Дубна. Облучение ионами криптона и ксенона применялось для получения пор цилиндрической формы, а облучение ионами аргона - для получения пор конической формы.

Травление Для получения цилиндрических пор, облученные пленки подвергались «стандартному» травлению - раствор щелочи NaOH (3N, 50°С, время 20-60 минут).

Для получения пор конической формы, пленки облученные сравнительно «легкими» ионами аргона, подвергались травлению в растворе щелочи (2N -4N) в смеси спирта с водой (в различных соотношениях). Ранее уже было показано, что изменяя параметры такой обработки можно получать конусные поры с регулируемым углом при вершине (см., напр. [2]).

Электроосаждение В работе применялись два режима электроосаждения металла (меди) - гальваностатический и потенциостатический. Первый режим использовался для осаждения массивной металлической основы. При заполнении пор использовался в основном потенциостатический режим. Он позволяет, отслеживая ток в процессе осаждения контролировать степень заполнения пор в шаблоне. Отметим, что в случае тупиковых конических пор и рост микроострий, и последующее наращивание основы проводились в ходе одного процесса на одной стороне матрицы. Соответствующие зависимости тока от времени приведены на Рис. 1

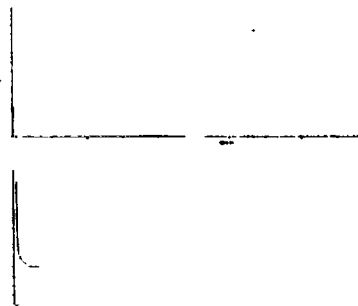


Рис. 1. Зависимость тока от времени при заполнении сквозных цилиндрических пор (сверху) и тупиковых конических пор (внизу)

Применение полученных острых структур в масс-спектрометрии

Уже в ранних работах была показана возможность применения подложек с перпендикулярно стоящими остриями для эмиссии электронов. В наших предыдущих работах [3] была продемонстрирована возможность эмиссии ионов с таких подложек в масс-спектрометрии. Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению эмиссии ионов с остройной поверхности.

Для масс-спектрометрических исследований в данной работе была использована установка с время-пролётной базой Bruker Daltonics Ultraflex III TOF/TOF. На стандартную мишень из нержавеющей стали, при помощи токопроводящего клея, наклеивались небольшие кусочки подложки с остриями. После высыхания клея на подложку наносился раствор тестового вещества в количестве 1 пкл. В качестве тестового вещества был выбран циклический антибиотик грамицидин (m/z – 1142 а.е.) в четырех концентрациях: 5мг/мл; 1мг/мл; 0,1 мг/мл; 0,01 мг/мл, растворённый в 50% метанол/вода. После высыхания тестового вещества мишень загружалась в масс-спектрометр. Масс-спектры, представляющие из себя зависимость интенсивности сигнала от массы, получались путем возбуждения тестируемого вещества (на подложке) импульсами лазера различной мощности.

Обнаружено, что практически на всех образцах достаточно хорошо регистрируется пик грамицидина с натрием (1163 а.е.м. - $[M+Na]^+$). Отдельный молекулярный пик грамицидина фиксируется очень слабо. По всей видимости, это связано с большим количеством натрия (оставшегося после травления полимера), ион которого соединяется с молекулой грамицидина.

Полученные результаты для исследования влияния концентрации анализируемого вещества приведены на Рис. 2. Видно, что с ростом концентрации происходит рост интенсивности пика тестового вещества. Приведенные результаты получены для острий с диаметром 0,7 мкм, однако подобная зависимость наблюдалась на всех подложках.

В работе исследовалась зависимость получаемого спектра от мощности лазерного излучения. Использовались стандартные возможности масс-спектрометра: все образцы облучались лазером с мощностями 30, 35 и 40 % от максимальной. Полученные для подложек с диаметрами острий 0,7 мкм результаты представлены на Рис.3.

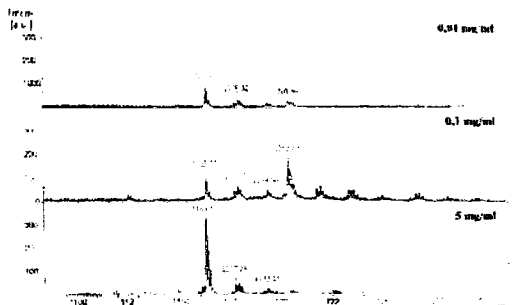


Рис.2 Масс-спектры полученные на подложке с остриями диаметром 0,7 мкм для различных концентраций нанесенного вещества.

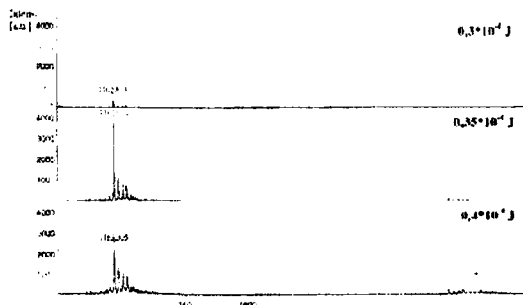


Рис.3 Масс-спектры полученные на подложке с остриями 0,1 мкм при различных мощностях лазера.

Отметим, что на образцах с наименьшим диаметром острий (0,1мкм) помимо пика $M+Na$ (1163) при увеличении мощности лазера появляется пик в области 2300 а.е. относящийся, по-видимому, к димеру. Результат изучения зависимости интенсивности сигнала от плотности острий, приведен на Рис.4

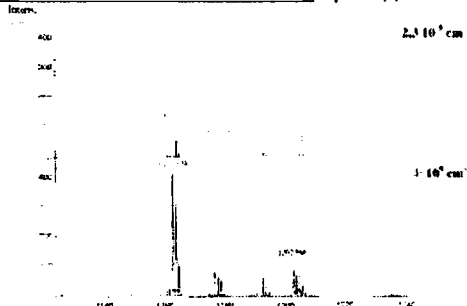


Рис.4 Масс-спектры полученные на подложках с различной поверхностной плотностью острий.

Видно, что с увеличением плотности острий интенсивность сигнала падает. Полученная зависимость может объясняться тем, что при повышении плотности острий происходит перекрытие полей от соседних острий и при этом рост числа эмитирующих центров перекрывается другим эффектом - падения напряженности поля.

Отметим, что приведенные результаты получены для образцов с цилиндрической формой острий. Для острий конической формы в большинстве случаев наблюдалось усиление сигнала в 1,5-4 раза (усиление зависело, в частности, от угла при вершине конуса). Однако повторяемость результатов в этом случае была достаточно плохой и полученные данные здесь не приводятся.

В ходе экспериментов обнаружено явление частичного разрушения (деградации, деструкции) – оплавление острий, их деформация – см Рис.5. Такая деградация может являться причиной наблюдаемой нестабильности эмиссии.



Рис.5 Деструкция микроострий. Слева-исходный образец, справа - тот же образец после воздействия лазерного облучения (около 100 импульсов). Размер картинки 45 μm×45 μm; Мощность импульса – 10⁻⁴ J

Исследование электрических свойств отдельных структурных единиц

Задачей данной части работы было исследование проводимости нанопроволок. Нами был предложен метод исследования металлических структур непосредственно в ростовой матрице – т.н. «композитного материала» (металл внутри полимера), который был описан ранее [4]. Этот приём позволил применить атомно-силовую микроскопию (АСМ). Ранее, в [5] нами использовались дополнительные моды АСМ для получения информации об упругих и адгезионных свойствах поверхности. В настоящей работе был использован контактный режим отображения сопротивления растекания, описанный, например, в [6,7,8]. Он заключается в следующем. Проводящий зонд АСМ находится в контакте с поверхностью. Между проводящим зондом и образцом прикладывается напряжение смещения и проводится измерение результирующего тока через образец одновременно с получением данных о рельефе.

Для получения вольтамперных характеристик отдельных нанопроволок, нами сначала изучалась общая токовая картина поверхности композитного материала, затем производилось позиционирование иглы-зонда над найденной проводящей областью. На рис. 6. изображены вольт-амперные (ВАХ) кривые соответствующие нанопроволокам 100 нм и 50 нм. Из представленного графика видно, что кривые для различных диаметров нанопроволок имеют омический характер. Омическое сопротивление для острий с диаметрами 50 и 100 нм составило $1.8 \cdot 10^{-3}$ ом·м и $2.5 \cdot 10^{-3}$ ом·м (соответственно).

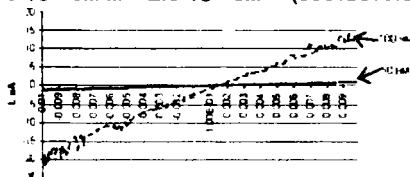


Рис.6. ВАХ для нанопроволок с диаметром 50 нм.

Отличительной особенностью является очень высокое сопротивление отдельных нанопроволок, превышающее табличное значение для объемной меди на несколько порядков. Подобный результат может быть отчасти связан с быстрым

окислением изучаемой поверхности. Эту теорию подтверждает эксперимент по изучению изменения ВАХ со временем.

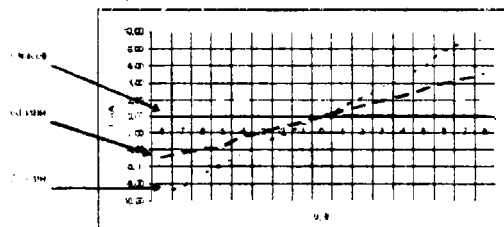


Рис.7. Зависимость проводимости проволоки с диаметром 50 нм от времени после получения

Рис. 7 характеризует изменение проводимости отдельной нанопроволоки с $d = 50$ нм. Видно, что уже после 6 часов нахождения в воздушной атмосфере, сопротивление проволоки возросло более, чем на два порядка величины по сравнению с первоначальным значением. Можно предположить, что высокое сопротивление объясняется рядом причин: структура острий, окисление поверхности. Однако различие в проводимостях проволок 50 и 100 нм позволяет предположить наличие и размерного эффекта.

Литература

1. Martin C.R. // Science.-1994.-266.- p.1961.
2. Oleinikov V.A., Tolmachyova, Yu.V., Berezkin, V.V., Vilensky, A.I., Mchedlishvili, B.V. // Radiation Measurements.-1995.- 25 (N1-4).- p.713.
3. Oleinikov V.A., Zagorski D.L., Bedin S.A., Volosnikov A.A., Emelyanov P.A., Kozmin Y.P., Mchedlishvili B.V. // Radiation Measurements.-2008.- 43.- s.635.
4. Рыбалко О. Г., Бедин С. А., Мчедлишвили Б. В., Загорский Д. Л. // Радиационная физика твердого тела: Материалы 18 Международного совещания.- Севастополь, 2008.-с. 337.
5. Рыбалко О.Г., Загорский Д.Л., Бедин С.А. // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии: Материалы VIII Международного семинара (БелСЗМ).- Минск, 2008, с.219.
6. Huaqiang Cao, Liduo Wang, Yong Qiu, Lei Zhang // Nanotechnology. – 2006. – 17.- p. 1736.
7. Toimil Molares M. E., Hohberger E. M., Schaefflein Ch., Blick R. H. // Appl. Phys. Let. – 2003. – 82 (13).- p. 2139.
8. Alexeev A., Loos J., Koetse M.M. // Ultramicroscopy.- 2006. – 106.- p. 191.

INVESTIGATION OF MICRO- AND NANOWIRES OBTAINED BY USING OF TRACK TECHNOLOGIES

D. Zagorskiy¹⁾, S. Bedin^{1,2)}, O. Rybalko^{1,3)}, V. Oleinikov⁴⁾, I. Razumovskaya⁴⁾, G. Bondarenko³⁾

¹⁾Institute of Crystallography, Moscow, Leninski prosp.,59, dzagorskiy@gmail.com;

²⁾Moscow State pedagogical University, Moscow, M.Pirogovskaya, 1;

³⁾Moscow Institute of Electronic and Mathematic, Moscow, B. Trechsviatitelski per.,3;

⁴⁾Institute of Bioorganic chemistry, Moscow, ul. Miklucho-Maklai, 16/10.

Specially prepared porous matrixes (with through cylindrical pores and dead-end conical pores) were used as the template (matrixes) for making ensembles of microwires. The process of electrodeposition of metal (Cu) into these pores (so-called template synthesis) was investigated.

The free-standing microwires (obtained after removing of polymer matrix) were used as the substrates (for deposition of probe) for ion emission in mass-spectrometer. It was shown that intensity of formed ion beam increases with increasing of power of laser pulse and with increasing of the mass of probe. At the same time this intensity decreases with the increasing of surface density of wires. Explanations of this effect and the effect of degradation of wires during emission are given.

AFM technique was used for investigation of the "composite material" (metal microwires embedded into the polymer matrix). It was shown that combination of different modes of AFM (tapping with phase-contrast mode, contact with lateral force mode) makes it possible to detect metal in the polymer matrix. Additional spread resistance mode in contact regime allowed to measure I-V curves and to estimate the electrical conductivity of single wire. The difference between the data obtained and the data for bulk copper could be explained by oxidation, the grain structure and the size effect.

ФОРМИРОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ НАНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ В SiO₂ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНЫХ ИОНОВ Хе

Г.А. Качурин¹⁾, С.Г. Черкова¹⁾, А.Г. Черков¹⁾, В.А. Скуратов²⁾, Д.В. Марин¹⁾

¹⁾ *Институт физики полупроводников СО РАН, пр. ак. Лаврентьева 13, 630090 Новосибирск, Россия, +7 (383) 333-25-37, kachurn@isp.nsc.ru, sveta@isp.nsc.ru, cher@thermo.isp.nsc.ru, marin@isp.nsc.ru*

²⁾ *Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри 6, 141980 Дубна, Россия, +7(49621)63684, skuratov@jinr.ru*

Слои SiO₂, содержавшие до 12 % избыточного имплантированного Si, облучали ионами Хе, 130 МэВ дозами $3 \cdot 10^{12}$ - 10^{14} см⁻². После дозы $3 \cdot 10^{12}$ см⁻² электронная микроскопия выявила контрастные выделения размерами 3-4 нм при плотности $\sim 10^{14}$ см⁻². С ростом дозы их размеры и число возрастали. В спектрах фотолюминесценции облученных образцов обнаружена полоса 660-680 нм, интенсивность которой зависела от дозы облучения. После пассивации водородом при 500 °С полоса исчезала, но появлялась новая вблизи 780 нм, характерная для нанокристаллов Si. На основании полученных данных и результатов дополнительных отжигов и облучения предварительно созданных нанокристаллов Si сделан вывод, что полоса 660-680 нм обусловлена формирующимися под облучением несовершенными кремниевыми нанокристаллами. Оценки тормозных потерь ионов показывают, что основную роль в формировании нановыделений играют потери ионов Хе на ионизацию. Упругие потери ответственны за введение радиационных дефектов, приводящих к гашению ФЛ. Генерация новых светоизлучающих выделений Si происходит в треках ионов Хе, а область генерации радиационных дефектов определяется размерами создаваемых ионами каскадов смещений, диаметры которых на порядок превышают диаметры треков.

Введение

Известно, что благодаря квантово-размерным ограничениям, нанокристаллы кремния (нк-Si) способны интенсивно люминесцировать в видимой и ближней ИК областях спектра, что делает их перспективными для создания на базе Si интегральных устройств с оптической и электрической обработкой информации. Поэтому вопросам формирования и модификации нанокристаллов уделяется сейчас большое внимание. Обычно синтез нк-Si осуществляется за счет распада пересыщенных растворов кремния в SiO₂ при различного вида отжигах. Прохождение быстрых тяжелых ионов (swift heavy ions, SHI) сквозь вещество подобно очень короткому импульсному отжигу. Для облучения обычно используют ионы МэВ-ных энергий с массой >50 а.е.м. Если интенсивность торможения SHI в мишени превышает ~ 1 кэВ/нм, образуются треки, где уровень ионизации достигает $\sim 10^{22}$ см⁻³, а в канале диаметром в несколько нанометров в течение 10^{-11} - 10^{-13} с развиваются температуры порядка 5000 К. Таким образом, тяжелые ионы высоких энергий являются уникальным инструментом воздействия на физические свойства облучаемого ими материала, способным стимулировать как термические, так и атермические (за счет ионизации) процессы.

Основная часть

В данной работе изучены возможности создания и модификации нк-Si под действием высокоэнергетических ионов Хе в слоях SiO₂ (толщиной 0,56 мкм), содержащих избыточный Si. Пересыщение кремнием создавалось посредством имплантации ионов Si с энергией 140 кэВ, дозой 10^{17} см⁻². Используемые энергия и доза ионов обеспечивали избыток Si до 12 %. Для дальнейшего облучения ионами Хе использовали как неотожженные слои с избыточным кремнием, так и с предварительно созданными нанокристаллами Si. Для этого проводились формирующие отжиги

при температуре 1100 °С в течение 30 мин в атмосфере N₂. Облучение ионами Хе проводилось с энергией 130 MeV, дозами $3 \cdot 10^{12}$ - 10^{14} см⁻². Потери на электронное торможение ионов Хе в слоях SiO₂ достигали 99,8 % и составляли ~ 14 кэВ/нм. При этом за счет ядерных потерь производилось $\sim 0,6$ смещения на 1 нм пробега. В ряде случаев использовали пассивирующий отжиг в формирующей газе (94 % Ar + 6 % H₂) при 500 °С в течение 1 часа. Для контроля за свойствами пленок использовались методики фотолюминесценции (ФЛ) и высокоразрешающей электронной микроскопии.

В слоях с избыточным Si электронная микроскопия уже после малых доз облучения Хе выявила появление контрастных пятен размерами 3-4 нм и плотностью $\sim 10^{12}$ см⁻² (порядка дозы облучения). Размеры и плотность пятен росли с увеличением дозы Хе. В некоторых нановыделениях удавалось различить поврежденные атомные плоскости, причем межплоскостные расстояния соответствовали расстояниям между атомными плоскостями {111} в кремнии.

В спектрах ФЛ была обнаружена полоса в области 660-680 нм. С ростом дозы SHI положение максимума не менялось, но зависимость интенсивности этой полосы от дозы была немонотонной. Наиболее интересным оказалось то, что после пассивирующего отжига полоса 660-680 нм исчезала, но появлялась новая – в области 780 нм, типичная для свечения кремниевых нанокристаллов. Если затем прогревать такие образцы в инертной среде, то интенсивность полосы 780 нм вначале падала, но затем многократно усиливалась. В слоях, содержавших заранее сформированные нк-Si, интенсивная полоса 780 нм быстро гасла даже после минимальных доз ионов Хе.

Полученным результатам дана следующая трактовка. При облучении SHI действуют два фактора. С одной стороны, происходит формирование и рост размеров новых кремниевых на-

новыделений, способных люминесцировать, что усиливает интенсивность свечения. С другой - введение ионами Хе радиационных дефектов, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации, что приводит к ослаблению ФЛ. Расчеты по программе SRIM (www.srim.org) показывают, что у ионов Si упругие тормозные потери составляли ~6 смещений/нм, а у ионов Хе - только ~0.6 смещений/нм (порог атомных смещений принимался равным 15 эВ). К тому же доза ионов Si на 3 - 4 порядка превышала дозы SHI, таким образом имплантация ионов кремния вводила ~130 смещений на атом (displacements per atom, dpa), а ионы Хе после максимальной дозы создавали лишь ~0,014 dpa. Вместе с тем, ионизационные тормозные потери ионов Si были всего ~0.2 кэВ/нм, в то время как у ионов Хе они достигали ~14 кэВ/нм. Следовательно, рост с дозой SHI числа и размеров новыделений, выявленных электронной микроскопией, обусловлен преимущественно ионизационными потерями ионов Хе. По своей природе часть из них являются нанокристаллами Si, содержащими дефекты. Они ответственны за полосу 660-680 нм. Пассивация дефектов водородом обеспечивает характерную для нанокристаллов эмиссию в области 780 нм. Гашение этой полосы происходило тогда, когда согласно расчетам ионы Хе за счет упругих потерь вводили примерно 1 смещение на нанокристалл. Это соответствует ранним экспериментам и теоретическим расчетам по гашению ФЛ кремниевых нанокристаллов. Таким образом, основным дефектообразующим фактором являются упругие потери ионов Хе. Немонотонная зависимость интенсивности полосы 660-680 нм от дозы ионов Хе связана с тем, что формирование нк-Si

происходит в ионных треках, чей диаметр не превышает 5 нм, в то время как дефекты вводятся в пределах каскадов смещений, диаметр которых согласно SRIM составляет примерно 50 нм. Поэтому дефектообразование заметно на меньших дозах, чем формирование нанокристаллов.

Заключение

Под облучением тяжелыми ионами высокой энергии в SiO₂ с избытком Si формируются нанометровые выделения. С увеличением дозы ионов Хе размеры и количество этих новыделений растут. В спектрах ФЛ обнаружена полоса в области 660-680 нм, интенсивность которой немонотонным образом зависела от дозы ионов Хе. Установлено, что после пассивации слоев водородом при 500 °C эта полоса исчезает и появляется более интенсивная ФЛ вблизи 780 нм, характерная для нк-Si. На основании совокупности всех полученных данных сделан вывод, что полоса 660-680 нм связана с нанокристаллами Si, содержащими дефекты. Из оценок упругих и неупругих потерь ионов следует, что формирование нк-Si становится возможным благодаря высоким ионизационным потерям ионов Хе, в то время как упругие потери ответственны за гашение ФЛ. При анализе необходимо учитывать, что формирование нанокристаллов происходит в ионных треках, чей диаметр не превышает 5 нм, в то время как дефекты вводятся в пределах каскадов смещений, диаметр которых на порядок больше.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 08-02-00221-а.

FORMATION OF LUMINESCENT SILICON NANOCRYSTALS IN SiO₂ UNDER IRRADIATION WITH HIGH-ENERGY Xe IONS

Gregory Kachurin¹), Svetlana Cherkova¹), Alexandr Cherkov¹), Vladimir Skuratov²), Denis Marin¹)

¹) Institute of Semiconductor Physics SB RAS, Av. Lavrent'ev 13, 630090 Novosibirsk, Russia,
+7 (383) 333-25-37, kachurin@isp.nsc.ru, sveta@isp.nsc.ru, cher@thermo.isp.nsc.ru, marin@isp.nsc.ru

²) Joint Institute for Nuclear Research, Joliot-Curie 6, 141980 Dubna, Moscow region, Russia,
+7(49621)63684, skuratov@jinr.ru

Si-implanted SiO₂ layers with Si excess of about 12 % were irradiated with 130 MeV Xe ions to the doses ranging between 3·10¹² and 10¹⁴ cm⁻². After Xe ion dose of 3·10¹² cm⁻² electron microscopy revealed 3-4 nm-size dark spots, whose surface density was about ~10¹² cm⁻². Their number and size grew with increase in Xe dose. In the photoluminescence spectra of the samples 660-680 nm band was found. Its intensity depended on the Xe dose. After passivation with hydrogen at 500 °C this band vanished, but a new one appeared near 780 nm, typical of Si nanocrystals. The results obtained and those of additional anneals and irradiation of pre-fabricated Si nanocrystals, allowed to conclude, that the emission at ~660-680 nm belonged to imperfect Si nanocrystals. Estimations of ion energy losses pointed to the dominating role of ionization losses of Xe ions in the formation of Si nanostructures, whereas their elastic losses mainly introduce radiation defects, which quench the luminescence. Changes in spectra with growth of Xe ion dose are accounted for the difference in diameters of Xe ion tracks, where the nanocrystals are forming, and diameters of the displacement cascades, within which the radiation defects were induced.

ОСОБЕННОСТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В.С. Ковивчак, Т.В. Панова, Н.А. Давлеткильдеев

Омский государственный университет, 644077, г. Омск, пр. Мира, д. 55а, tel. 7(8312)644492, kvs@univer.omsk.su, panova@omsu.ru, dna@omsu.ru

Исследовано воздействие мощного протон-углеродного пучка наносекундной длительности (МИП) на наноструктурированные материалы (нанопористые кремний и двуокись кремния). Показано, что воздействие МИП на нанопористый кремний с размером пор ~ 20 нм приводит к образованию эллипсоидальных частиц кремния, размер которых зависит от плотности тока ионного пучка и числа импульса облучения. В отличие от нанопористого кремния воздействие МИП на нанопористый SiO₂ с размерами пор ~ 5-15 нм приводит к образованию отверстий различной формы, размер которых увеличивается с ростом плотности ионного тока и числа импульсов облучения. Наблюдаемые закономерности объяснены с точки зрения особенностей энерговыделения МИП в наноструктурированных материалах.

Введение

Поведение наноструктурированных материалов под действием концентрированных потоков энергии (в том числе мощных ионных пучков наносекундной длительности) изучено достаточно слабо. Особенно это касается поведения таких материалов как нанопористые кремний и оксид кремния, которые являются перспективными материалами для формирования различных наноконструктов [1]. Особенностью наноструктурированных материалов является их низкая теплопроводность и более высокие величины пробегов ионов, что должно приводить к существенным отличиям в морфологии облученной поверхности по сравнению со сплошной средой из того же материала.

Методика эксперимента

В настоящей работе исследована морфология поверхности наноструктурированных неорганических материалов – пористого кремния и промышленного силикагеля КСКГ (ГОСТ 3956-76) при воздействии мощного ионного пучка (МИП) наносекундной длительности. Слои пористого кремния были получены путем анодного травления пластины монокристаллического кремния (КДБ-0,005) р-типа ориентации (111) в растворе HF(40%):C₂H₅OH (1:1) при плотности тока 60 мА/см². Толщина пористого слоя, задаваемая временем анодного травления, варьировалась в пределах 2,8 - 6 мкм и определялась с помощью исследования поперечного скола образца в атомно-силовом микроскопе. Характерный размер пор составлял ~ 20 нм, а величина пористости ~ 50%. На образцах силикагеля КСКГ, имеющих круглую или эллипсоидную форму путем шлифовки мелкодисперсным абразивом создавался плоский участок. Затем образцы подвергались ультразвуковой очистке в обезвоженном ацетоне для удаления частиц абразива и термической вакуумной сушке перед облучением. Характерный размер пор составляет ~ 5-15 нм, а величина пористости 60-80%. Облучение слоев пористого кремния проводилось на ускорителе «Темп» протон-углеродным пучком (30% H⁺ и 70% C⁺) со средней энергией 300 кэВ, длительностью пучка 60 нс, в диапазоне плотностей тока 5 - 50 А/см². В экспериментах наряду со средней плотностью тока пучка варьировалось число импульсов облучения. Все исследованные образцы

имели толщину пористого слоя, превышающую пробег ионов используемого пучка. Исследование морфологии поверхности пористых слоев до и после облучения мощным ионным пучком проводилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver PRO (NT-MDT) в полуконтактном режиме на воздухе с использованием зонда марки NSG10.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1а показано АСМ изображение исходной поверхности слоя пористого кремния. Высота неоднородностей не превышает 1,5 нм, а характерный диаметр пор составляет ~ 20 нм. Однократное воздействие МИП с средней плотностью $j=10$ А/см² на такой слой пористого кремния приводит к формированию эллипсоидальных частиц кремния (рис. 1б). Характерный диаметр образующихся частиц составляет 190 нм, их высота до 45 нм, при этом поверхностная плотность частиц достигает $4 \cdot 10^8$ см⁻². Увеличение числа импульсов облучения до 3 при сохранении плотности тока пучка ($j=10$ А/см²) приводит к росту характерного диаметра частиц до 980 нм, а их высоты до 460 нм. Однако при этом наблюдается снижение поверхностной плотности образующихся частиц до $2 \cdot 10^7$ см⁻². Увеличение плотности тока до 50 А/см² вызывает почти полное преобразование пористого слоя в эллипсоидальные частицы различного диаметра (рис. 1с). В этом случае характерный диаметр частиц снижается до 610 нм, а их высота до 300 нм. Поверхностная плотность частиц увеличивается до $2,6 \cdot 10^8$ см⁻². При плотностях тока пучка превышающих некоторое критическое значение (так для пористого слоя 2,8 мкм оно составляет ~ 40 А/см²) на монокристаллической подложке могут наблюдаться поверхностные повреждения в виде микротрещин. Общей закономерностью облучения пористого кремния в указанном диапазоне плотностей тока является образование двух слоев эллипсоидальных частиц: верхнего слоя, содержащего частицы большего диаметра, и нижнего слоя с частицами, имеющими диаметр в 2-3 раза меньше. Поверхностная плотность частиц этого слоя не менее, чем на порядок больше величины плотности частиц первого слоя. На рис. 2а показано АСМ изображение поверхности силикагеля КСКГ до облучения. Средняя высота неоднородностей в дан-

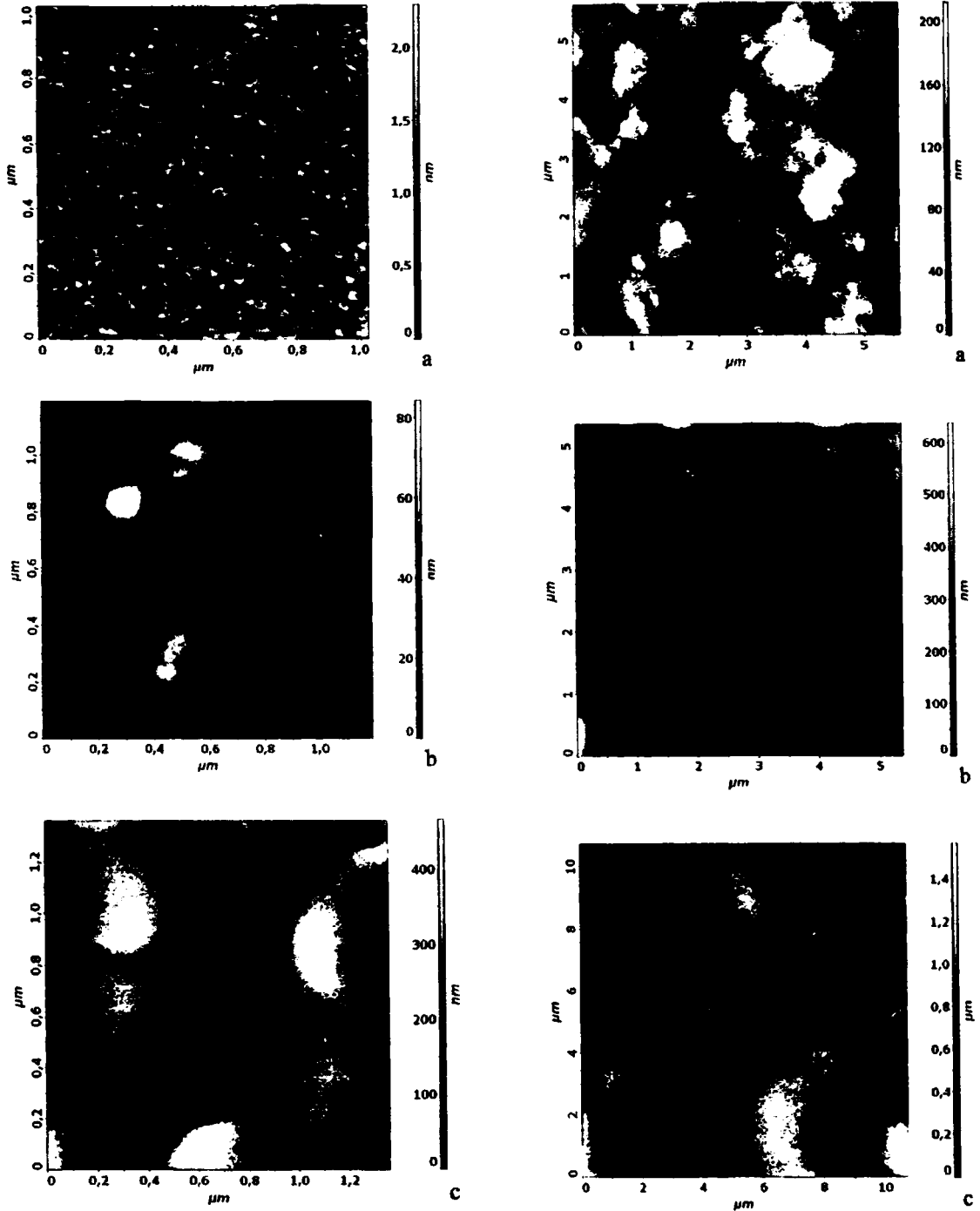


Рис. 1 АСМ изображение поверхности пористого кремния: а – исходной; б – после воздействия МИП с $j=10 \text{ A/cm}^2$ и $p=1$; с - после воздействия МИП с $j=50 \text{ A/cm}^2$ и $p=1$.

Рис. 2 АСМ изображение поверхности пористого SiO_2 : а – исходной; б – после воздействия МИП с $j=20 \text{ A/cm}^2$ и $p=1$; с - после воздействия МИП с $j=20 \text{ A/cm}^2$ и $p=5$.

ном случае составляет 88 нм и, вероятно, в значительной степени определяется размером используемого для шлифовки абразива. Характерный поперечный размер, в большей степени сферообразных частиц, расположенных на поверхности, составляет $\sim 115 \text{ нм}$. Однократное облучение силикагеля МИП с средней плотностью $j=20 \text{ A/cm}^2$ приводит к сглаживанию поверхности из-за ее оплавления и формированию на поверхности эллипсоидальных частиц, и

большого количества отверстий различной формы и глубины (рис. 2б). При этом средняя высота неоднородностей уменьшается до 40 нм, характерный поперечный размер эллипсоидальных частиц составляет 250 нм, а их концентрация достигает $6,4 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$. Возникающие при облучении отверстия имеют неправильную форму с характерным размером 128 нм и глубиной 80 нм. Их концентрация составляет $1,3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. Увеличение

числа импульсов облучения до 5 при сохранении плотности тока ионного пучка приводит к увеличению средней высоты неоднородностей до 118 нм, характерного размера отверстий до 470 нм и их глубины до 200 нм (рис. 2с). Концентрация отверстий составляет $1,6 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. При этом режиме облучения наблюдается небольшое количество отверстий диаметром до 1,5 мкм и глубиной до 1 мкм.

Наблюдаемые изменения морфологии поверхности пористых Si и SiO₂ при воздействии мощного протон-углеродного пучка наносекундной длительности можно интерпретировать с точки зрения особенностей пространственного выделения энергии такого ионного пучка в пористых средах. Из расчетных данных работы [2] можно оценить величины пробегов ионов в пористых Si и SiO₂ при используемой энергии, которые оказались примерно в 3 раза больше величины их пробега в сплошной среде из Si и SiO₂. Проникновение иона с высокой энергией в решетку мишени приводит к локальному нагреву и плавлению вещества в треке иона, что приводит к большим температурным градиентам, к градиентам в поверхностном натяжении и локальном давлении, вызывая этим лоток массы [3]. Размер расплавленной зоны, образующейся в области трека иона используемого пучка в исследуемых материалах, составляет величину порядка единиц нанометров, что способствует эффективному плавлению скелетона пористой среды, при температурах меньших, чем наблюдается для объемного материала. В связи с тем, что образующиеся при облучении расплавы Si и SiO₂ сильно различаются по ряду термодинамических параметров наблюдаемое изменение морфологии поверхности этих материалов под действием МИП должно быть различным.

Так, рост размеров и снижение концентрации образующихся эллипсоидальных частиц на поверхности пористого кремния при многократном облучении, вероятно, связан с объединением ранее образовавшихся близлежащих частиц при последующих импульсах облучения. При росте плотности тока ионного пучка происходит увеличение размеров области пористого слоя, температура в которой превышает температуру плавления пористого кремния. Это приводит к увеличению раз-

мера эллипсоидальных частиц большего диаметра, которые формируются из материала вышеуказанной области. При этом отвод тепла от нижней границы этой области в близлежащие слои пористого кремния или приповерхностные слои монокристаллической подложки ограничивает объединение расплавленных элементов скелетона из-за их быстрого затвердевания и приводит к формированию второго слоя частиц, имеющих меньший диаметр.

В силу высокой вязкости расплава SiO₂ и малой его теплопроводности (примерно в 10 раз меньшей, чем у пористого кремния) наблюдается преимущественное сглаживание рельефа шлифованной поверхности силикагеля, которое продолжается также и после окончания импульса облучения. В местах расположения локальных выступов (или конгломератов сферообразных частиц силикагеля) могут образовываться эллипсоидальные частицы SiO₂. Приповерхностный характер энерговыделения ионного пучка приводит к сильному нагреву материала на некотором расстоянии от поверхности, десорбции остаточных молекул воды и газов в порах SiO₂, повышению их давления, разрыву вышележащего слоя расплава SiO₂, и в конечном итоге к образованию отверстий. При многократном облучении нанопористого SiO₂ происходит постепенное накопление паров воды и десорбированных газов за счет их диффузии из более глубоких слоев и последующих их выброс с образованием отверстия большого диаметра.

Заключение

Таким образом, характер поверхностных изменений нанопористых Si и SiO₂ при воздействии МИП определяется не только размерами пор и общей пористостью материала, но и в значительной степени термодинамическими свойствами расплава этих материалов.

Список литературы

1. V. Musat, E. Fortunato, S. Petrescu and A. M. Botelho do Rego // *Phys. Stat. Sol. (a)*. - 2008. -205. -8.- P. 2075.
2. В.В. Ушаков, В.А. Дравин, Н.Н. Мельник и др. // ФТП. - 1997. -Т. 31. - 9. - С. 1126.
3. X. Hu, D.G. Cahill, R.S. Averback // *J. Appl. Phys.* - 2001. -V.89. - 12. - P. 7777.

FEATURES OF HIGH POWER ION BEAM TREATMENT OF NANOSTRUCTURED MATERIALS

V.S. Kovtchak, T.V. Panova and N.A. Davletkil'deev

Omsk State University, 644077, Russia, Omsk, pr. Mira 55a, tel. 7(8312)644492, kvs@univer.omsk.su, panova@omsu.ru, dna@omsu.ru

The high power ion beam (HPIB) treatment of nanostructured materials (nanoporous Si and SiO₂) was investigated. It is shown that HPIB irradiation of nanoporous Si with porous size ~ 20 nm leads to formation of an ellipsoidal silicon particle. The size of ellipsoidal particle depends on ion current density and number of irradiation impulse. HPIB irradiation of nanoporous SiO₂ with porous size ~ 5- 15 nm leads to formation of hole, which have various form. The hole size increases with growth of ion current density and number of irradiation impulse. Discovered regularity are explained from the point of view of energy-release HPIB in nanostructured materials.

ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИЯ СПЛАВОВ $\text{Si}_{1-x}\text{Au}_x$ И ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКЛАСТЕРОВ ПРИ ИХ ТЕРМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ

А.Г. Новиков¹, П.И. Гайдук¹, А.В. Зенкевич²

¹ Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030, Минск, Беларусь
e-mail: gaiduk@bsu.by

² Московский инженерно-физический институт (государственный университет), Каширское ш. 31, Москва, Россия

Методами резерфордского обратного рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии исследованы слои $\text{Si}_{1-x}\text{Au}_x$ – сплавов после их термического окисления. Обнаружено, что окисление слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Au}_x$ в атмосфере сухого кислорода приводит к сегрегационному оттеснению Au фронтом SiO_2 . Окисление в течение 60 минут при 725 °C приводит к формированию слоя нанокластеров Au, изолированных друг от друга в поперечном направлении. Показано, что полученная структура $\text{Si/SiO}_2/\text{Au/SiO}_2$ обладает гистерезисом высокочастотной вольт-фарадной характеристики. Величина гистерезиса достигает 4,2 В при напряжении на затворе 10 В.

Введение

Процессы формирования низкоразмерных структур представляют особый интерес в связи с их возможным применением в современных технологиях микро- и нанoeлектроники [1]. В частности, активно исследуются возможности создания приборов памяти, использующих, в качестве элементов хранения заряда, нанокристаллы (НК), встроенные в подзатворный диэлектрик МОП структур. Предполагается, что применение НК в качестве плавающего затвора позволит существенно уменьшить толщину туннельного диэлектрика и тем самым понизить напряжения записи/стирания, увеличить быстродействие ячеек и длительность хранения данных [2 - 3].

В последнее время активно изучаются возможности применения металлов и их силицидов в качестве НК [4]. Обычно, для формирования слоев со встроенными полупроводниковыми НК используют методы ионной имплантации, молекулярно-лучевой эпитаксии, химического осаждения из газовой фазы [5 - 7]. Для создания слоев металлических НК традиционно применяют металлорганическое осаждение из газовой фазы или магнетронное распыление в сочетании с термообработкой [4]. Физические основы данных методов не позволяют проводить осаждение с малыми скоростями роста и/или в сверхчистых условиях.

В настоящей работе предложен метод формирования массивов НК Au, основанный на осаждении сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Au}_x$ лазерной абляцией с последующим термическим окислением.

Методика эксперимента

Для проведения исследований использовали пластины Si (100), n-типа проводимости. Предварительно пластины термически окисляли в атмосфере сухого кислорода до формирования туннельного SiO_2 толщиной 60 – 70 Å. Далее, на полученные Si/SiO_2 структуры методом лазерной абляции осаждали слои $\text{Si}_{1-x}\text{Au}_x$ толщиной 20 нм, где величина x изменялась от 0,04 до 0,08. Осаждение проводилось в сверхчистых условиях при остаточном давлении в камере $(4-5) \cdot 10^{-6}$ мбар. Сформированные структуры разрезались на образцы 10×10 мм², которые затем термически отжигались в трубчатой печи в интервале темпера-

тур 640 – 800 °C в течение 60 - 500 мин в атмосфере сухого кислорода.

Структурно-фазовый состав образцов исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием прибора Philips CM 20, работающего при ускоряющих напряжениях до 200 кВ. Химический состав тонких слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Au}_x$ после осаждения, а также после термического окисления измеряли методом Резерфордского обратного рассеяния (POP) ионов He^+ с энергией 2.0 МэВ. Высокочастотные вольт – фарадные (C-V) измерения проводились с использованием прецизионного анализатора полупроводниковых приборов HP4156B и LCRZ-метра E4980A.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены спектры POP, полученные от образцов $\text{Si/SiO}_2/\text{SiAu}$ непосредственно после осаждения, а также после окисления в различных режимах. Из сравнения спектров обнаружено, что термическое окисление приводит к формированию оксидного слоя (SiO_2) на поверхности образцов, а также к сегрегационному оттеснению атомов Au. Толщина поверхностного SiO_2 и величина сегрегационного смещения пика Au зависят от температуры и длительности окисления.

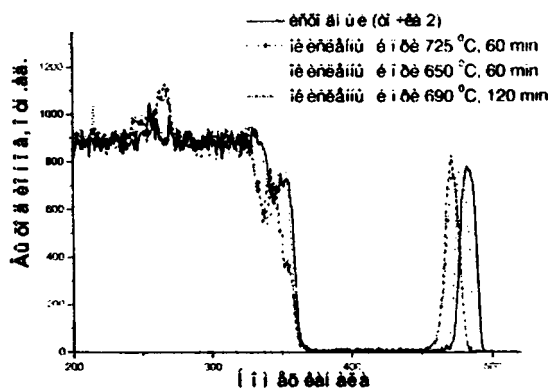


Рис. 1 – Спектры POP от образцов $\text{Si/SiO}_2/\text{SiAu}$ после их выращивания и термического окисления в различных режимах.

В связи с тем, что анализ РОР спектров не позволяет сделать выводы о структурном состоянии слоев, образцы, окисленные при температурах 690 °С и 725 °С, были исследованы с помощью ПЭМ. Обнаружена хорошая корреляция данных исследования структурного состояния и элементного состава слоев. Так, окисление в течение 60 минут при 725 °С приводит к формированию НК с большим разбросом по размерам, которые однако изолированы друг от друга в поперечном направлении. Анализ особенностей микроскопических изображений позволяет нам сделать вывод, что форма кластеров близка к дискообразной, то есть диаметр значительно превышает толщину. Окисление в течении 120 минут при 690 °С приводит к агрегации кластеров и формированию протяженных структур, состоящих из атом Au.

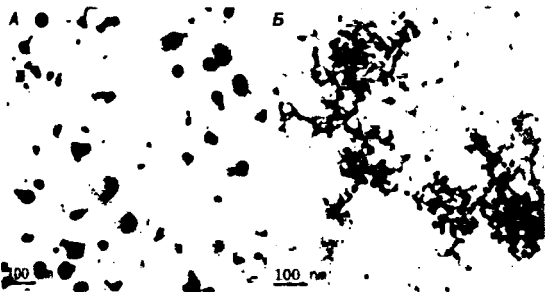


Рис. 2 – Светлопольные ПЭМ микрофотографии от образцов, окисленных при 725 °С, 60 мин (А) и 690 °С, 120 мин (Б).

Исследование электрофизических свойств слоев SiO₂, содержащих НК Au, проводили путем измерений высокочастотных C-V характеристик. Как можно видеть на рис. 3, высокочастотные C-V кривые измеренные на структуре после окисления при 725 °С, при граничных напряжениях от -12 до +10 В обладают гистерезисными свойствами. Обнаружено, что воздействие внешнего напряжения приводит к параллельному смещению C-V кривых в положительном направлении, что свидетельствует о накоплении эффективного отрицательного заряда. Однако, величина гистерезиса C-V характеристик существенно зависит от режима окисления. Максимальное значение гистерезиса получено на образцах, окисленных в атмосфере сухого кислорода при 725 °С в течении 60 мин и составляет 4,2 В. Следует отметить, что образцы, окисленные в течение 120 минут при 690 °С, не обладают свойствами гистерезиса (полученное значение находится в пределах по-

грешности измерений). Таким образом, мы можем полагать, что эффект накопления отрицательного заряда в слое SiO₂ связан с наличием НК Au.

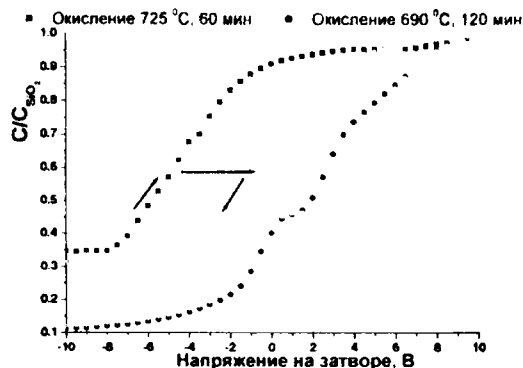


Рис. 3 – Высокочастотные C-V характеристики МОП структур, сформированных окислением в различных режимах.

Заключение

Методами ПЭМ и РОР установлено, что термическое окисление в атмосфере сухого кислорода сопровождается сегрегационным отщеснением атомов Au фронтом SiO₂. Кроме того, окисление в течение 60 минут при 725 °С приводит к формированию массива изолированных НК Au. Гистерезис высокочастотных C-V характеристик свидетельствует, что сформированные МОП структуры эффективно накапливают заряд, т.е. обладают эффектом памяти. Величина гистерезиса достигает 4,2 В при подаче напряжения на затвор 10 В. Таким образом, слои SiO₂ с НК Au, сформированные с помощью лазерной абляции и последующего термического окисления являются перспективными для разработки на их основе элементов энергонезависимой памяти.

Работа выполнена в рамках проекта БРФФИ-РФФИ Т08Р-184. Выражаем благодарность Простову И.В. за помощь в проведении электрофизических измерений.

Список литературы

1. J. de Blauwe // *IEEE Trans. Nanotechnology*, 1, 72 (2002)
2. S. Tiwari // *Phys. Lett.* 68, 1377 (1996)
3. S. Tiwari // *Appl. Phys. Lett.* 69, 1232 (1996)
4. Zeriinda Tan // *Appl. Phys. Lett.* 86, 013107 (2005)
5. V. Beyer // *Phys. Rev. B* 77, 014107 (2008)
6. T. Baron // *Appl. Phys. Lett.* 83, 1444 (2003)
7. W. K. Choi // *Appl. Phys. Lett.* 80, 2014 (2002)

CATHODOLUMINESCENCE OF ANODICALY OXIDIZED Si_{1-x}Ge_x ALLOY LAYERS

A.G. Novikau¹, P.I. Gaiduk¹, A.V. Zenkevich²

¹Belarusian State University, 4, prosp. Nezavisimosti, 220030, Minsk, Belarus

e-mail: gaiduk@bsu.by

²Moscow engineering-physical institute (state university), 31 Kashirskoe road, Moscow, Russia

In this work, a new approach has been proposed and developed to produce two-dimensional array of metal (Au) nanocrystals at any desirably distance from the Si-substrate. The samples were characterized structurally by using transmission electron microscopy and Rutherford back scattering spectrometry, as well as electrically by measuring C-V characteristics. It was found that formation of a Au dots took place due to oxidation induced Au segregation.

РАСЧЕТ КРАСНОЙ ГРАНИЦЫ ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ В НАНОКЛАСТЕРАХ InAs в Si, СФОРМИРОВАННЫХ ВЫСОКОДОЗНОЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ

Д.В. Поздняков¹⁾, А.Ф. Комаров²⁾, О.В. Мильчанин²⁾, Л.А. Власукова¹⁾

¹⁾Кафедра физической электроники, Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск, Беларусь 220030, тел. +375(17)278-90-27, e-mail: pozdneyakov@bsu.by

²⁾НИИ прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко БГУ, ул. Курчатова, 7, Минск, 220108, Беларусь, тел. +375(17)278-92-71, e-mail: komaraf@bsu.by

Разработана физико-математическая модель и программа численного расчета красной границы вертикальных переходов в системе *InAs/Si*, содержащей нанокластеры *InAs* сферической формы, при низкотемпературной фотолитографии. Установлена зависимость энергии излучаемых фотонов $\hbar\omega$ от диаметра квантовой точки *InAs*.

Введение

Интерес исследователей к наноразмерным полупроводниковым структурам обусловлен их особыми физическими, и в первую очередь оптическими, свойствами. Если линейные размеры наноструктуры меньше радиуса экситона для данного полупроводникового соединения, происходит размерное квантование спектра электронов. Для квантовой точки – нанокристалла полупроводника, квазинепрерывная система уровней в зоне проводимости и в валентной зоне преобразуется в спектр дискретных уровней. Для формирования нанокластеров *InAs* в кремнии нами используется метод высокодозной ионной имплантации индия и мышьяка с последующим термическим отжигом [1]. Синтез прямозонного полупроводника *InAs* в кристаллическом *Si* и структурах *SiO₂/Si* представляет интерес для применений при создании оптоэлектронных систем нового поколения, в частности фотодетекторов и фотоизлучателей ИК-диапазона. Многие характеристики материалов с нанокластерами, такие как отражение, люминесценция, нелинейный отклик, зависят от размеров нанокластеров.

Известно, что в настоящее время в любом производственном процессе на этапе проектирования новых приборных структур, а также оптимизации параметров изготавливаемых структур используется предварительное моделирование их функционирования. В связи с этим представляет большой практический интерес теоретическое исследование красной границы вертикальных переходов в *InAs* квантовых точках, сформированных в нелегированном *Si*.

Расчет вертикальных переходов в *InAs* квантовых точках, сформированных в нелегированном *Si*

Исследуем красную границу вертикальных переходов [2] в *InAs* квантовых точках, сформированных в нелегированном *Si*. Ограничимся рассмотрением квантовых точек в виде шаров достаточно малого диаметра, когда эти точки являются центрами локализации не более чем одного электрона (при нахождении собственных значений энергии связанных состояний нет необходимости учитывать потенциал, создаваемый локализованными в квантовой точке электронами). Кроме того, не будем учитывать изменения зонных струк-

тур *InAs* и *Si*, обусловленные деформациями кристаллических решеток этих полупроводников вблизи гетерограницы *InAs/Si* из-за возникающего на ней напряжения, так как в известной нам литературе пока отсутствуют необходимые данные, на основании которых можно учесть этот эффект. Ограничимся также случаем очень низких температур ($T \rightarrow 0$ К) для того, чтобы при возможной экспериментальной верификации теоретических результатов можно было бы ожидать «видимости» в спектре излучения *Si* с сформированными в нем нанокристаллитами *InAs* излучательных переходов локализованных в *InAs* электронов относительно фонового уровня излучения *Si*, обуславливаемого другими излучательными переходами при рекомбинации электронов и дырок.

В рамках вышеуказанных приближений с учетом свойств рассматриваемых полупроводников [3] можно построить диаграмму (см. рисунок 1), характеризующую энергетический спектр электронов вблизи гетерограницы [2, 4, 5].

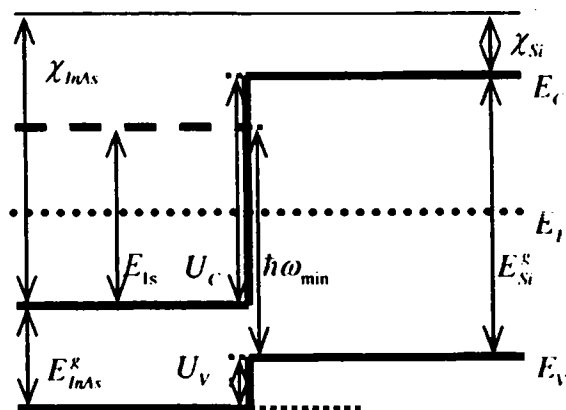


Рисунок 1 — Энергетическая диаграмма, описывающая положение уровня Ферми E_F , дна зоны проводимости E_C и потолка валентной зоны E_V в *InAs* и *Si* вблизи гетерограницы *InAs/Si* относительно уровня вакуума

На рисунке 1 введены следующие обозначения: $E_{Is} = 0,415$ эВ и $E_{Si}^k = 1,170$ эВ – ширина запрещенной зоны в *InAs* и *Si*, соответственно [3]; $\chi_{InAs} = 4,90$ эВ и $\chi_{Si} = 4,05$ эВ – сродство к электрону *InAs* и *Si*; E_{Is} – энергия электрона в 1s-состоянии в потенциальной яме конечной глубины [4]; $U_C = \psi_{Si} - \psi_{InAs} = 0,85$ эВ – глубина потенци-

альной ямы для электронов [2, 4, 5]; $U_V = (E_{InAs}^k + \chi_{InAs}) - (E_{Si}^k + \chi_{Si}) = 0,095 \text{ эВ}$ – высота потенциального барьера для дырок [2, 4, 5]; $\hbar\omega_{min} = E_{InAs}^k - U_V + E_{Si}^k$ – энергия фотона с максимальной длиной волны для указанного типа излучательного перехода; \hbar – постоянная Планка.

Как видно из приведенной диаграммы, нахождение энергии $\hbar\omega_{min}$ сводится, в принципе, к отысканию величины энергии электрона, находящегося в 1s-состоянии. Аналогичная задача уже была решена в [4] с той лишь разницей, что в [4] рассматривались электроны в вакууме, а не в твердом теле. Чтобы решить поставленную задачу, используя полученные в [4] результаты, достаточно провести незначительную модификацию, во-первых, стационарного уравнения Шредингера, во-вторых, дисперсионного соотношения между волновым вектором и энергией электрона, и, в-третьих, заменить в уравнении Шредингера массу электрона на его эффективную массу в рассматриваемом полупроводнике [2–6]. В результате, необходимо решить следующее уравнение Шредингера:

$$\left[\frac{d}{m^*(r)dr} \right] \left[\frac{d}{m^*(r)dr} \right] (rf(r)) + \left(\frac{k(r)}{m^*(r)} \right)^2 (rf(r)) = 0 \quad (1)$$

где m^* – эффективная масса электрона, $f(r)$ – радиальная волновая функция [4], k – волновой вектор электрона, связанный с его энергией выражением [4–6]

$$\begin{cases} \chi_{InAs}^k = \frac{2m_{InAs}E_{1s}}{\hbar^2} (1 + \alpha_{InAs}E_{1s}), & r \leq D/2; \\ -k_{Si}^2 = \gamma_{Si}^2 = \frac{2m_{Si}(U_C - E_{1s})}{\hbar^2} (1 + \alpha_{Si}(U_C - E_{1s})), & r > D/2. \end{cases}$$

Здесь введены обозначения: D – диаметр квантовой точки; $m_{InAs} = 0,023m_0$ и $m_{Si} = 0,321m_0$ – эффективная масса плотности электронных состояний в зоне проводимости *InAs* и *Si*, соответственно [3] (m_0 – масса покоя электрона), рассчитанная для одной долины; $\alpha_{InAs} = 1,4 \text{ эВ}^{-1}$ и $\alpha_{Si} = 0,5 \text{ эВ}^{-1}$ – параметр непараболичности для *InAs* и *Si*, соответственно [3].

На основании полученных в [4] результатов дифференциальное уравнение (1) приводится к трансцендентному уравнению

$$k_{InAs} D = 2\pi \cdot 2\text{arcsin} \left(\left(1 + \left(\frac{m_{InAs}\gamma_{Si}}{m_{Si}k_{InAs}} \right)^2 \right)^{1/2} \right). \quad (2)$$

Это уравнение, в свою очередь, сводится к трансцендентному уравнению $F(E_{1s}) = 0$, где

$$F(E) = \frac{m_{InAs} D^2 E (1 + \alpha_{InAs} E)}{\hbar^2} - 2 \left(\pi - \arcsin \left(\left(1 + \frac{m_{InAs} (U_C - E) (1 + \alpha_{Si} (U_C - E))}{m_{Si} E (1 + \alpha_{InAs} E)} \right)^2 \right)^{1/2} \right)$$

Уравнение $F(E_{1s}) = 0$ необходимо решать с помощью численных методов. Поиск корня $E_{1s} = F^{-1}(0)$ для данного уравнения проводится на отрезке $[0; U_C]$. Согласно [4] существует такое

минимальное значение D_0 , при котором $E_{1s} = U_C$. В частности, в нашем случае

$$D_0 = \sqrt{\frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_{InAs} U_C (1 + \alpha_{InAs} U_C)}} = 2,96 \text{ нм}. \quad (3)$$

При значениях параметра D , удовлетворяющих неравенству $D < D_0$, в потенциальной (квантовой) яме отсутствуют связанные состояния — электрон не задерживается в ней и может уходить в бесконечность [4]. Очевидно, что если в квантовых точках отсутствуют связанные электронные состояния, то эти точки не являются центрами излучательной рекомбинации электронов и дырок.

Теперь хотелось бы коснуться адекватности разработанной модели в отношении предположения о том, что в 1s-состоянии может находиться только один электрон. Это приближение, очевидно (см. рисунок 1), вполне обоснованно вплоть до тех пор, пока энергия электрона в 1s-состоянии, вычисляемая по полученным формулам, меньше энергии Ферми. Следовательно, существует такое максимальное значение параметра $D = D_M$, больше которого рассчитываемая нами зависимость $\hbar\omega_{min}(D) = E_{InAs}^k - U_V + E_{Si}^k(D)$ может существенно отличаться от реальной зависимости $\hbar\omega_{min}^{exp}(D)$. D_M легко определить из следующего уравнения, вытекающего из равенства $E_{Si}^k = 2\hbar\omega_{min}(D_M)$:

$$F \left(U_C + \frac{E_{Si}^k}{2} - E_{InAs}^k \right) = 0. \quad (4)$$

При используемых нами значениях расчетных параметров величина D_M равна 8,28 нм.

Как показали наши дальнейшие оценки, наличие более чем одного электрона в 1s-состоянии приводит к тому, что на зависимости $\hbar\omega_{min}(D)$ в области значений параметра D от D_M до D_N наблюдается плато при $T = 0 \text{ К}$ на уровне энергии, равной $E_{Si}^k/2$. Для $D \geq D_N$ зависимость энергии фотона от диаметра квантовой точки изменяется и приобретает вид $\hbar\omega_{min}(D)$, а именно (в первом приближении)

$$\begin{aligned} \hbar\omega_{min}^*(D) &= \hbar\omega_{min}(D) + \frac{e^2}{8\epsilon_{InAs}\epsilon_{Si}D} = \\ &= E_{InAs}^k - U_V + E_{Si}^k(D) + \frac{e^2}{8\epsilon_{InAs}\epsilon_{Si}D}, \end{aligned} \quad (5)$$

где e – заряд электрона, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, $\epsilon_{InAs} = 15,15$ – диэлектрическая проницаемость *InAs*. Величина D_N определяется из следующего уравнения, вытекающего из равенства $E_{Si}^k = 2\hbar\omega_{min}^*(D_N)$:

$$F \left(U_C + \frac{E_{Si}^k}{2} - E_{InAs}^k, \frac{e^2}{8\epsilon_{InAs}\epsilon_{Si}D_N} \right) = 0. \quad (6)$$

При используемых нами значениях расчетных параметров величина D_N составляет 8,73 нм.

На рисунке 2 представлены результаты численного решения трансцендентного уравнения $F(E_{i_s}) = 0$ с учетом формулы (5).

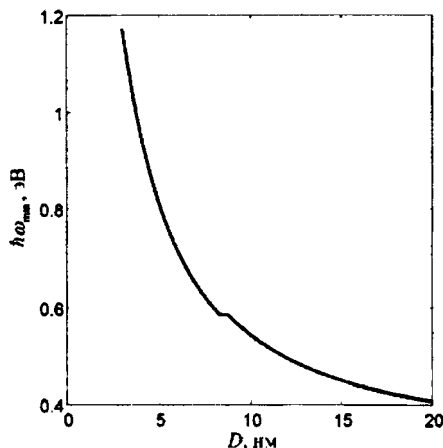


Рисунок 2 — Зависимость величины $\hbar\omega_{\min}$ от величины параметра D

Как видно из рисунка 2, увеличение диаметра квантовой точки приводит к смещению красной границы спектра в более длинноволновую область (без учета различного рода факторов, приводящих к дополнительному уширению спектральной линии, ее ширина составляет не менее $k_B T$, где k_B — постоянная Больцмана). При этом следует отметить, что чем ниже располагается уровень энергии E_i относительно дна зоны проводимости кремния, тем в меньшей степени проникает в кремний волновая функция [4], т. е. степень локализации электрона возрастает. В результате, интеграл перекрытия волновых функций электронов и дырок [2, 4, 5] уменьшается, что приводит, в свою очередь, к уменьшению вероятности рекомбинации носителей заряда, и, как следствие, к снижению интенсивности излучения. Однако данные выводы справедливы только для случая крайне низких температур, когда количество дырок с энергией порядка высоты потенциального барьера пренебрежимо мало, а проникновением дырок с энергией в диапазоне от 0 до $k_B T$ в область потенциального барьера можно пренебречь. В таком случае интеграл перекрытия достигает своего максимального значения в Si вблизи гетерограницы InAs/Si, что обуславливает «свечение», в основном, кремния вблизи квантовой точки. Но при выполнении условия

$$\frac{I_{in}}{I_{out}} \exp\left(-\frac{U_V}{k_B T}\right) \gg 1, \quad (7)$$

где I и I_{in} — интеграл перекрытия волновой функции электрона и волновой функции дырки внутри и вне квантовой точки, соответственно, область наибольшей интенсивности излучения уже будет находиться в квантовой точке, т. е. будет «светиться» арсенид индия. В итоге, при высоких температурах ($U_V \sim k_B T$) длинноволновые фотоны с энергией близкой к $\hbar\omega_{\min}$ будут рождаться в Si вокруг InAs, в то время как коротковолновые — в InAs, и чем короче длина волны, тем ближе к центру квантовой точки будет смещена область максимальной интенсивности излучения.

Заключение

Таким образом, изучена красная граница вертикальных переходов в InAs квантовых точках, сформированных в нелегированном Si. Рассчитан энергетический спектр низкотемпературной фотолюминесценции системы InAs/Si, содержащей нанокластеры InAs сферической формы. Установлена зависимость энергии излучаемых фотонов $\hbar\omega$ от диаметра квантовой точки InAs.

Настоящая работа выполнена при частичной поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф08-150).

Список литературы

1. Komarov F., Vlasukova L., Wesch W., Komarov A., Milchanin O., Grechnyi S., Mudryi A., Ivaniukovich A. // Nucl. Instr. and Meth. — 2008. — B266. — P. 3557.
2. Бонч-Бруевич В.Л., Калашиков С.Г. Физика полупроводников. — М.: Наука, 1990. — 688 с
3. <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/> (<http://www.ioffe.ru/> — официальный сайт Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук).
4. Давыдов А.С. Квантовая механика. — М.: Наука, 1973. — 704 с.
5. Борздов В.М., Комаров Ф.Ф. Моделирование электрофизических свойств твердотельных слоистых структур интегральной электроники. — Мн.: БГУ, 1999. — 236 с.
6. Иващенко В.М., Митин В.В. Моделирование кинетических явлений в полупроводниках. Метод Монте-Карло. — Киев: Наукова думка, 1990. — 192 с.

DETERMINATION OF THE LONG-WAVELENGTH CUTOFF OF RADIATION TRANSITIONS WITHIN INAS NANOCCLUSERS PRODUCED IN SI BY MEANS OF HIGH-FLUENCE ION IMPLANTATION

D.V. Pozdnyakov¹, A.F. Komarov², O.V. Milchanin², L.A. Vlasukova¹

¹Belarusian State University, 4 Nezalezhnasci Ave., 220050 Minsk, Belarus, e-mail: pozdnyakovf@bsu.by

²Institute of Applied Physics Problems, Belarusian State University, 7 Kurchatau St., Minsk, Belarus 220108, e-mail: Komaraf@bsu.by

We have developed physical model, mathematical apparatus, and the resulting software in order to perform numerical calculations of the long-wavelength cutoff for vertical transitions within an InAs/Si system. The InAs clusters embedded in the Si matrix are supposed to be spherical. In this way we have determined how the size of InAs clusters influences the energy of emitted photons in the case of low-temperature photoluminescence.

ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ В КРЕМНИИ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ МОЩНЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ

Н.Н. Титаренко¹⁾, Т.Р. Абдрахманов²⁾

¹⁾Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, +79095411419, natalynt@sibmail.com

²⁾Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, +79234239996, atr@list.ru

В данной работе представлены подходы к математическому моделированию тепловых процессов в металлах при импульсном облучении потоками заряженных частиц, приведены результаты расчетов температурных полей в кремниевом образце, возникающих в результате облучения импульсным ионным пучком.

Введение

Получение материалов на основе кремния с формированием на поверхностном слое наноалмазных структур и соединений SiC является весьма актуальной задачей для нужд полупроводниковой промышленности. На базе таких структур возможно создание высокотемпературных радиационно-стойких приборов с предельными параметрами для экстремальных условий применения с соответствующим повышением удельной мощности и быстродействия [1]. Наибольшая среди твердых тел теплопроводность алмаза позволяет создавать алмазные интегральные схемы с высокой удельной мощностью. Обогащение кремниевых пластин наноалмазными структурами и соединениями SiC может быть выполнено путем облучения кремния мощным импульсным пучком ионов углерода. В данном случае при высокой плотности энергии в пучке имплантация ионов углерода в кремний сопровождается высокотемпературным разогревом тонких поверхностных слоев с последующим сверхбыстрым охлаждением, а также генерацией волн сжатия и разгрузки (волн термомеханических напряжений) [2]. Этот эффект может привести к образованию соединений SiC, а также наноалмазов.

Цель данной работы состоит в том, чтобы расчетным путем определить уровень разогрева и величины давлений, которые возникают в кремнии при его облучении импульсным ионным пучком.

Одной из основных задач является выявление условий для синтеза наноалмаза в мишенях из различных веществ (Si, GaAs и др.). Затем необходимо реализовать эти условия на реальном ускорителе и исследовать полученные результаты. Следующая задача – рассчитать давления и температуры на мишени при воздействии мощным ионным пучком с различными параметрами и определить диапазон реализуемых параметров в рамках возможности установки.

Теоретические положения

В основе всех явлений, возникающих в твердом теле при воздействии мощных импульсных пучков заряженных частиц, лежат процессы диссипации энергии, передаваемой частицами пучка веществу в приповерхностном слое в результате торможения частиц пучка. Основными каналами переноса энергии в облучаемом веществе являются теплопроводность, распространение волн

термомеханических напряжений, фазовые переходы и эрозия поверхности облучаемого вещества.

При воздействии пучков умеренной интенсивности в области торможения частиц энергия, переносимая пучком, превращается в тепло, которое расходуется на фазовые превращения и переносится в глубину мишени посредством теплопроводности. Нагрев и перенос тепла из области торможения частиц можно описывать уравнением теплопроводности с фазовыми переходами.

Теплопроводность способствует распространению энергии и выравниванию температуры. Из-за высокой скорости разогрева возникают волны сжатия и растяжения. Так как пучок падает нормально к поверхности и ширина образца много больше его толщины, используют одномерное приближение. Для расчета эволюции температурного поля уравнение теплопроводности может иметь следующий вид:

$$c_p(x)\rho(x)\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(x) \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right) + W(x,t), \quad (1)$$

где λ – коэффициент теплопроводности, C_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении, ρ – плотность, W – функция энерговыделения.

$$W(x,t) = \frac{1}{e} \cdot j(t)Q(x),$$

здесь e – заряд электрона, $j(t)$ – временное распределение плотности тока в импульсе, $Q(x)$ – пространственное распределение линейных потерь энергии ускоренных ионов.

Начальные и граничные условия: $T(x,0) = T_0$;

$$\frac{\partial T(0,t)}{\partial x} = \frac{\partial T(x_{\text{кон}},t)}{\partial x} = 0.$$

Высокоскоростной разогрев приповерхностных слоев мишени при воздействии импульсных потоков излучения приводит к возникновению механических напряжений. Уравнение распространения термомеханических напряжений выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial^2 \sigma(x,t)}{\partial t^2} = -\Gamma c_v \rho \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial t^2} + \frac{\partial}{\partial x} \left(C_l \rho \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2} \right).$$

Γ – коэффициент Грюнайзена, c_v – удельная теплоемкость, C_l – продольная скорость звука, ρ – плотность.

Начальные и граничные условия для этого уравнения: $\sigma(x,0) = 0$, $\sigma(0,t) = 0$,

$\sigma(x_{\text{кон}}, t) = 0$ – условие свободной поверхности при отсутствии внешнего давления.

Результаты расчетов

Одна из основных задач – оценить возможности импульсного ионного облучения в создании условий для возникновения наноалмазов. Для этого нужно сделать соответствующие расчеты температур и давлений, возникающих при облучении.

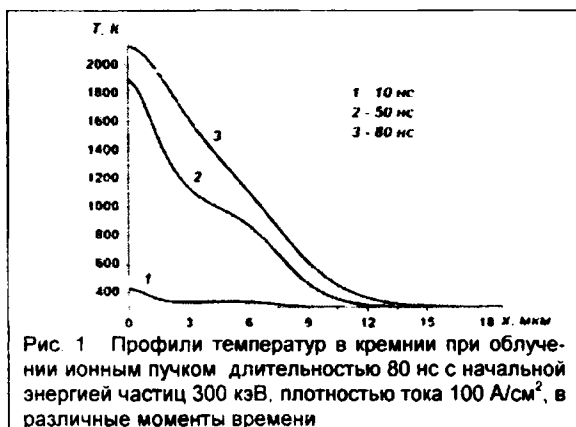


Рис. 1 Профили температур в кремнии при облучении ионным пучком длительностью 80 нс с начальной энергией частиц 300 кэВ, плотностью тока 100 A/cm^2 , в различные моменты времени

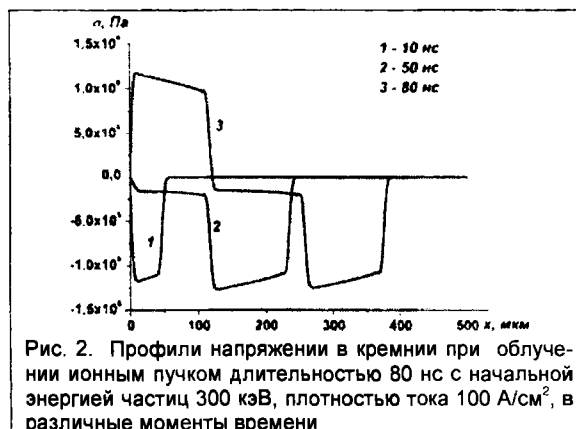


Рис. 2. Профили напряжений в кремнии при облучении ионным пучком длительностью 80 нс с начальной энергией частиц 300 кэВ, плотностью тока 100 A/cm^2 , в различные моменты времени

Проведены расчеты температур и динамических напряжений, возникающих в кремнии при облучении импульсным ионным пучком смешанного состава. Состав пучка: ионы углерода и водорода в процентном соотношении 30% на 70% соответственно. Длительность импульса 80 нс,

энергия падающих ионов 300 кэВ. Плотность тока 100 A/cm^2 . Также используем трапециевидальную аппроксимацию импульса

тока. Расчет проводился конечно-разностным методом по явной схеме.

На рис. 1 представлены профили температур в кремнии в различные моменты времени. С течением времени происходит сильный разогрев глубинных слоев.

Наибольший разогрев достигается в приповерхностной области. В конце действия облучения температура нагрева превосходит температуру плавления материала образца. На рис. 2 представлена кривая напряжения в образце. Вглубь образца распространяется волна сжатия. Волна растяжения также распространяется вглубь образца. От обратной стенки мишени отражается волна разгрузки, формируя также волну растяжения. Для кремния предел прочности составляет $7 \cdot 10^8 \text{ Па}$, значение которого волны сжатия и растяжения не достигают.

Выводы

При заданных параметрах пучка определены температуры нагрева и значения термомеханических напряжений. Температуры нагрева могут превышать температуру плавления образца, диапазон напряжений лежит в пределах 10^6 Па . Теперь стоит задача получения образцов на реальном ускорителе и проведение исследований образцов различными методами (рентгеноструктурный метод, обратное резерфордское рассеяние и др.), измерение теплопроводности полученных образцов, чтобы оценить качество сформированных слоев с включением наноалмазов, и соответствие их требуемым характеристикам для применения в электронике.

Авторы выражают глубокую признательность своим научным руководителям Блейхер Г.А. и Ремневу Г.Е. за помощь в работе.

Список литературы

1. Даниленко В.В. Синтез и спекание алмаза взрывом. – М.: Энергоатомиздат, 2003. – 272 с.; ил
2. Блейхер Г. А., Кривококов В. П., Пащенко О. В. Тепломассоперенос в твердом теле под действием мощных импульсных пучков заряженных частиц. – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1999. – 176 с.

TEMPERATURES AND PRESSURES AT IRRADIATION OF HIGH IMPULSE BEAM

N.N. Titarenko¹, T.R. Abdrakhmanov²

¹Tomsk Polytechnic University, 634050, Russia, Tomsk, Lenin str., 30,
+79095411419, natalynt@sibmail.com

²Tomsk Polytechnic University, 634050, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, +79234239996, atr@list.ru

It is possible to produce the nanodiamond structures by the ion implantation. Heating of surface layers of Si and generation of thermomechanical stress waves occur at processes of pulse implantation. Temperatures and pressures which formed in Si at irradiation of power pulse ion beams are calculated.

СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ УРАНА ИЗ СОЕДИНЕНИЙ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО УРАНА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МОЩНЫХ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

Д.С. Умрейко,* А.И. Комяк**, С.Д. Умрейко *

*НИИ ПФП им. А.Н.Севченко, РБ, Минск, ул. Курчатова, 7

**Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, 220030, пр. Независимости 4, тел. 2095556, e-mail: zajogin_an@mail.ru

Экспериментально, методом атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии (лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектрометр LSS-1), исследован процесс формирования эрозионной плазмы при воздействии мощных сдвоенных лазерных импульсов ($\lambda=1064$ нм) на поверхность пористых твердых тел (ПТТ), содержащих в объеме различные соединения четырехвалентного урана ($U(SO_4)_2 \cdot UCl_4$). Показано, что управлять процессами плазмохимического образования и выхода оксидов урана из объема ПТТ можно изменяя, как параметры лазерного излучения (плотность падающей энергии лазерного излучения, время задержки прихода второго сдвоенного лазерного импульса), так и выбором соединения четырехвалентного урана, имеющего в области 1064 нм полосы поглощения. Установлено, что процессы взаимодействия излучения с поверхностью и объемом ПТТ существенно зависят от метода изменения падающей плотности мощности одиночного импульса. Так при изменении плотности падающего излучения ($\lambda=1064$ нм, длительность одиночного импульса 15 нс) изменением энергии накачки (энергия накачки 10-15 Дж, энергия излучения 20-80 мДж) скорость образования оксидов урана (UO_2 , U_3O_8) постепенно возрастает, в то время как при изменении пятна фокусировки наблюдается периодичность, зависящая от энергии падающего излучения. При изменении временного интервала между сдвоенными импульсами от 0 до 15-20 мкс количество оксидов урана в плазме постепенно увеличивается, а с увеличением интервала падает. При облучении сульфата урана количество оксидов урана в плазме несколько выше, чем для хлорида урана. Обсуждены возможные причины, объясняющие получаемые результаты

Введение

Исследования в области нанокластеров и наносистем лежат в основе создания новой технологии XXI века – нанотехнологии. Кластерные катализаторы позволяют развивать новые направления управления конверсией и селективностью каталитических реакций за счет размера кластера и взаимодействия его с матрицей.

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию способов получения, изучению свойств и реакционной способности наночастиц и кластеров соединений тяжелых металлов, обладающих рядом уникальных физических и химических свойств. Урановые катализаторы в исходном состоянии могут содержать соединения трех-, четырех-, пяти- или шестивалентного металла. Это предполагает большее разнообразие в составе активных центров, чем при использовании производных лантанидов, имеющих как правило трехвалентное состояние.

Необычные свойства наноматериалов обусловлены как особенностями отдельных частиц (кристаллитов), так и их коллективным поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами, а структура и дисперсность наноматериала существенно зависят от способа их получения. В частности, было показано [1], что добавление незначительного количества (до 0.3 масс.%) наночастиц (10-20 нм) UO_2 позволяет изготовить спеченные таблетки необычной микроструктуры, с высокой плотностью и теплопроводностью. Сделано предположение, что подобный эффект связан со значительным уменьшением температуры плавления наноразмерных частиц диоксида урана по сравнению с микрофазами, вследствие чего процесс спекания таблетки, возможно, сопровождается образованием некоторого количества жидкой фазы.

Более четверти века назад было предложено применять распыленные в активной газовой среде мелкодисперсные урансодержащие частицы для преобразования ядерной энергии в энергию оптического излучения [2].

Применение мелкодисперсных урансодержащих частиц по сравнению с традиционно применяющимися методами гетерогенной ядерной накачки активных газовых сред может повысить долю энергии, выносимой осколками деления из конденсированной фазы в газовую среду, в десять и более раз. Это создает предпосылки для повышения эффективности преобразования ядерной энергии в энергию оптического излучения.

Из-за чрезвычайно сложных технических проблем и жестких требований к ядерной безопасности при работе с радиоактивными аэрозолями экспериментально такой метод ядерно-оптического преобразования энергии практически не исследован.

Основная часть

Получение оксидов урана из сульфатов и хлоридов четырехвалентного урана связано с рядом трудностей технологического и аппаратного характера. Тетрахлорид урана на воздухе притягивает влагу и взаимодействует с ней по реакции



Сульфат четырехвалентного урана также притягивает влагу и гидролитически расщепляется водой с образованием малорастворимого основного сульфата четырехвалентного урана по реакции



Как видно из приведенных уравнений уже на воздухе указанные соединения образуют кислородсодержащие соединения урана, естественно

было предположить, что при воздействии высоких температур существующих в приповерхностной лазерной плазме процесс образования оксидов урана может быть эффективным. Следует также отметить, что соединения четырехвалентного урана имеют полосы поглощения в области длин волн, генерируемых неодимовым лазером ($\lambda_{\text{ген}} = 1064$ нм). Следует ожидать, что в этом случае поглощение лазерного излучения будет значительно больше, чем для соединений уранила, не имеющих в этой области полос поглощения [3].

Физические свойства трехоксида урана зависят лишь от температуры прокаливания и скорости подъема температуры. Так водяной пар при 600 °С превращает тетрахлорид урана в закись-окись урана [4]. Подобные превращения характерны и для тетрасульфата урана.

Все отмеченные закономерности разложения соединений четырехвалентного урана характерны для статических условий. Значительно более эффективно процесс протекает в неравновесных условиях.

Система «уран – кислород» представляет собой одну из самых сложных двойных систем. Три оксида урана – диоксид UO_2 , закись-окись U_3O_8 и триоксид UO_3 известны уже более ста лет. Исследования последнего времени показали, что возможно существование монооксида UO , а также таких соединений урана с кислородом, как U_4O_9 , U_3O_7 , U_2O_5 и что эти соединения, как и три ранее известных оксида, не являются стехиометрическими, и в действительности существует разнообразие нестехиометрических форм. Было предположено существование в системе $\text{U}-\text{O}$ нескольких фаз. При изучении системы «уран–кислород» обнаружено несколько гомогенных областей с переменным составом урана и кислорода. Одна из таких областей лежит, например, между составами $\text{UO}_2 - \text{UO}_{2,25}$. Существование стабильной фазы монооксида урана не доказано. В системе $\text{U}-\text{O}$ особый интерес представляет и область $\text{UO}_{2,25} \dots \text{UO}_{2,67}$, где достоверно идентифицирован ряд фаз, часть из которых являются весьма устойчивыми это гептаоксиды триурана.

Окисление UO_2 на воздухе до форм U_3O_7 и U_3O_8 интенсивно исследовали в последние 40 лет вследствие особой важности сухого хранения и последующего захоронения отработанного ядерного топлива, хранения порошка, а так же некоторых вопросов переработки топлива. Несмотря на многочисленные исследования метастабильных фаз, их структура на сегодняшний день достаточно точно не установлена [5].

Диоксид урана UO_2 (точнее, $\text{UO}_{2(x)}$) – нестехиометрическое соединение может иметь состав от $\text{UO}_{1,6}$ до $\text{UO}_{2,25}$. Кристаллическая двуокись урана представляет собой порошок от бурого до черного цвета.

Триоксид урана UO_3 – один из промежуточных продуктов в производстве чистых солей урана. UO_3 – оранжево-желтый порошок, существующий в одной аморфной и пяти кристаллических формах, плотностью 5,92 – 7,54 г/см³.

Закись-окись урана U_3O_8 – нестехиометрическое соединение, имеющее несколько модификаций в зависимости от условий приготовления.

Цвет вещества – от зеленого до оливково-зеленого и черного.

Большое практическое значение для практики имеют физические способы получения порошков, при которых образование частиц происходит в неравновесных условиях, что приводит к формированию ультрадисперсной структуры твердой фазы. Одним из перспективных способов получения нанопорошков оксидов урана может быть способ, основанный на процессе воздействия импульсов лазерного излучения на пористые тела, содержащие в себе различные соединения нитратов уранила. В зависимости от состава соединений в данном способе возможно получение нанопорошков как чистых оксидов урана, так и нанопорошков композиционного состава.

Для проведения таких исследований нами использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника абляции и возбуждения приповерхностной плазмы спектрометр включает в себя двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (от 10 до 80 мДж), так и временного интервала между импульсами (от 0 до 100 мкс). Средняя длительность импульса – 15 нс.

Динамика развития процессов абляции и приповерхностного плазмообразования исследовалась методом атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на поверхность пористых образцов с растворами солей уранилнитрата различной концентрации в атмосфере воздуха при энергии импульсов излучения 10–60 мДж и временном интервале между сдвоенными импульсами равном 8 мкс.

В качестве модельных систем для закрепления сухих остатков растворов солей металлов нами выбраны безольные фильтры (синяя лента) — диаметр пор 1-2 нм. Для проведения экспериментов кусочек фильтра размером 8x8 мм² наклеивался с помощью двухстороннего скотча на поверхность держателя образцов, а затем на поверхность фильтра наносились растворы солей уранилнитрата различной концентрации.

При проведении исследований на фильтры было нанесено по 25 мкл раствора исследуемого элемента с концентрацией урана 5 %, 0,5 %, 5.10⁻² % и 5.10⁻³ %. Синтез оксидов проводился при облучении мишеней расфокусированным лазерным излучением (диаметр пятна облучения ~ 1 мм, средняя плотность мощности облучения 2.10⁸ Вт/см²). Цвет пятна после облучения мишени с концентрацией урана 5 % серовато-черный. Динамика процессов образования оксидов урана в плазме приведена на рис. 1.

Согласно выше описанному, образуемый продукт по цвету ближе всего к диоксиду урана UO_2 и U_3O_8 . Для меньших концентраций урана цвет пятен менее контрастен.

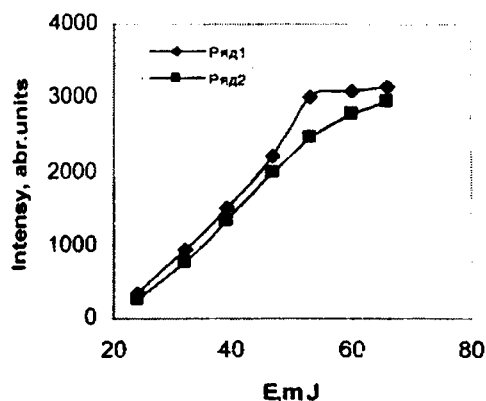


Рис. 1. Зависимость интенсивности ионной линии II ($\lambda=385,958$ нм) в спектре от энергии лазерных импульсов: ряд 1 – сульфат урана; ряд 2 – хлорид урана.

Из приведенных на рис. 1 зависимостей видно, что для сульфата урана поступление урана в плазму несколько выше, чем для хлорида урана. Это качественно соответствует тому факту, что положение полос поглощения для сульфата несколько ближе к длине волны генерации, чем для хлорида.

Анализ концентрации урана в необлученных и облученных пятнах проводилось атомно-эмиссионным методом при возбуждении плазмы сфокусированным излучением сдвоенных лазерных импульсов. Диаметр пятна разрушения при воздействии сфокусированного излучения лазера составил 100 мкм. В результате на одну точку при концентрации 5 % приходится $2 \cdot 10^{-7}$ г исследуемого химического элемента, при концентрации $5 \cdot 10^{-1}$ % — $2 \cdot 10^{-8}$ г и т.д. На рис. 2, в качестве примера, приведены градуировочные графики для определения концентрации урана по одной из наиболее интенсивных в спектре ионной линии II ($\lambda=385,958$ нм).

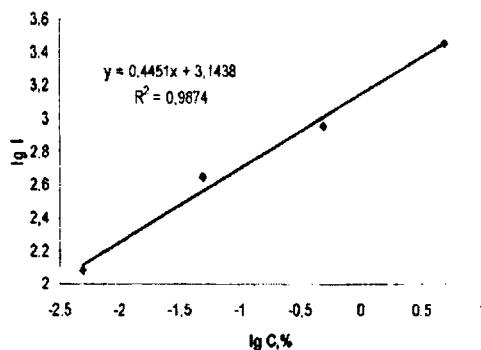


Рис. 2. Градуировочный график для определения урана в продуктах реакции.

Заключение

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности пористого тела, содержащего nano количества металла, при воздействии на нее двух последовательных импульсов показали перспективность использования лазернохимического получения нанокластеров оксидов урана в объеме пористого тела при воздействии на него сдвоенными лазерными импульсами с одновременной возможностью определения содержания урана с хорошей чувствительностью.

Список литературы

1. Курина И.С., Попов В.В., Румянцев В.Н. // Атомная энергия. – 2006 - 101, № 5. – С. 347
2. Miley G.H., McArthur D., DeYuong R., Prelas M. // Fission reactor pumped la-ser: History and prospects: Proceedings Conferences 50 Years with nuclear fission. Washington 25-28 April. Pub. American Nuclear Society. – 1989 - P.333.
3. Володько Л.В., Комяк А.И., Умрейко Д.С. Ураниловые соединения. Мн. БГУ. – 1981 - 432 с.
4. Шевченко В.Б., Судариков Б.Н.. Технология урана. М. – 1961 - С.250-253.
5. Петрунин В.Ф., Федотов А.Ф.. // Научная сессия МИФИ – 2006. – 2006 - Том 9. - С. 198.

SYNTHESIS OF ULTRADISPERSE URANIUM OXIDES FROM TETRAVALENT URANIUM COMPOUNDS SUBJECTED TO HIGH-POWER DOUBLE LASER PULSES

D.S. Umreiko, A.I. Komyak, S.D. Umreiko*

*A.N. Sevchenko Research Institute for Applied Physical Problem, 7 Kurchatov St., Minsk, Belarus
**Belarusian State University, 4 Pr. Nezavisimosti, 2220030 Minsk, Belarus,
phone 2095556, e-mail: zajogin_an@mail.ru

The formation of the erosion plasma due to the effect of high-power double laser pulses ($\lambda=1064$ nm) on the surface of porous solids (PS) containing different tetravalent uranium compounds within their bulk ($U(SO_4)_2$, UCl_4) is studied experimentally by the atomic-emission multichannel spectrometry method using a LSS-1 laser atomic-emission multichannel spectrometer. It is demonstrated that the plasma chemical formation and release of uranium oxides from the PS bulk may be controlled both by varying the laser radiation parameters (energy density of incident laser radiation, delay time of the second laser pulse) and by the selection of a tetravalent uranium compound with the absorption bands in the region of 1064 nm. It is found that the processes of interaction between the radiation, surface and bulk of PS are considerably dependent on the method of varying the incident single-pulse power density. By way of example, when the incident radiation power density ($\lambda=1064$ nm, single-pulse width 15 ns) is changed due to variations in the pump energy (pump energy 10-15 J, radiation energy 20-80 mJ), the formation rate of uranium oxides (UO_2 , U_3O_8) increases gradually, whereas for changes in the focal spot size one can observe a periodicity dependent on the incident energy. When a time interval between the double pulses is changing from 0 to 15-20 μ s, the quantity of uranium oxides in the plasma is progressively increased, being reduced as the interval is growing. On irradiation of uranium sulfate, the quantity of uranium oxides in the plasma is somewhat higher than in case of uranium chloride. The results obtained are thoroughly discussed.

ION IRRADIATION-INDUCED STRESS RELAXATION IN THIN FILMS AND MULTILAYERS DEPOSITED USING ENERGETIC PVD TECHNIQUES

Gregory Abadias¹⁾, Anny Michel¹⁾, Aurelien Debelle^{1)*}, Christiane Jaouen¹⁾, Philippe Djemia²⁾

¹⁾Universite de Poitiers-CNRS, Laboratoire PHYMAT, SP2Mi, Teleport 2,
86962 Chasseneuil-Futuroscope, FRANCE

²⁾LPMTM-CNRS, Universite Paris-Nord, Avenue J.B. Clément, 93430 Villetaneuse, FRANCE

The aim of the present work is to understand the stress build-up during energetic PVD film growth and the stress relaxation during subsequent ion irradiation at low dose (typically in the range 0.1-1.0 displacement per atom). Monolithic Mo thin films and Mo/Ni multilayers were grown using Dual Ion Beam Sputtering and Magnetron Sputtering at room temperature. Due to the high energy of incoming species (sputtered atoms, backscattered Ar), growth defects of interstitial-type are created during growth. The defect density can reach up to 1.4 % (far from equilibrium) in these Mo refractory layers. These defects act as misfitting particles, inducing a hydrostatic stress component and an associated in-plane compressive stress component. However, after Ar ion irradiation at low dose (~0.2 dpa), most of the stress is relieved, showing that the growth induced defects are highly unstable. For Ni layers, the compressive stress is much lower due to the higher bulk atom mobility in this metal, making annihilation of defects more effective. An intermixing occurring mainly at the Mo/Ni interfaces is revealed from a complete strain-stress analysis using X-ray Diffraction. The magnitude of this interfacial alloying is found to increase with the energetics of the PVD process and is at the origin of the huge softening of the C_{44} elastic constant, as measured using Brillouin light scattering.

Introduction

Physical Vapour Deposition (PVD) techniques are commonly used to synthesize thin layers for a large variety of applications, ranging from protective coatings, optical mirrors for x-rays, metallization layers in microelectronics or active components for solar cells. The advantages of PVD techniques over chemical vapour deposition routes stem from the growth of dense layers with no requirement of a heated substrate, low degree of impurity incorporation in the films and relatively good film/substrate adhesion due to the energetic incoming particles, like sputtered atoms, ions or reflected neutrals. In addition to substrate temperature which has a direct impact on adatom mobility and related film microstructure, the kinetics of incoming particles may enhance surface or bulk diffusion in PVD films, resulting in film morphology ranging from porous fibre to columnar grain structure or globular 3D grains, as classified in structure zone models [1-3]. Conversely, when the average energy of incoming particles exceed the subplantation threshold energy (typically 30-50 eV depending on the material), defects can be generated in the growing layer, resulting in the development of stress that is known as 'intrinsic' or growth stress [4-6]. This stress can be either tensile or compressive depending on the growth conditions [6-8]. Thermal stress, related to the difference in thermal expansion coefficients between the film and the substrate, may also become significant in certain systems. Stress level in thin films can reach several GPa for the case of refractory metals like Mo, W or hard nitrides like TiN or ZrN, which may lead to film delamination, buckling or cracking. It is therefore of prime importance to understand and control stress build-up in thin films.

In the present study we will report on the origin of intrinsic stress in films and multilayers grown by two PVD techniques, namely Dual Ion Beam Sputtering (DIBS) and Magnetron Sputtering (MS). We will show that thank to post-growth ion irradiation-induced stress relaxation, stress data could be analysed in the framework of a triaxial stress model

which accounts for the presence of a hydrostatic stress component arising from the introduction of growth defects. Illustrations will be given for the case of refractory Mo films and Mo/Ni multilayers. For this latter case, the determination of the 'stress-free and defect-free' lattice parameter a_0 will become possible, which enable us to quantify the intermixing at the Mo/Ni and Ni/Mo interfaces. The presence of interfacial alloyed layers is at the origin of the strong elastic softening reported in this system.

Experimental details

Mo films were deposited at room temperature (RT) on (001) silicon substrates covered with a (~2 nm) native oxide layer, by using DIBS and dc MS techniques using Ar as inert gas. The main differences between these techniques are i) the possibility to control independently the energy E_0 and the flux j of the primary ion beam for the DIBS compared to MS where the plasma is electrically coupled between the Mo target and the substrate, and ii) the higher energetics of the DIBS process, with incident Ar energy of 1200 eV compared to ~400 eV for MS. The working pressure was 0.03 Pa for the DIBS and in the range 0.13-0.25 Pa for MS, while the target to substrate distance d was 30 and 18 cm, respectively. In these conditions, most of the incoming species (sputtered atoms and backscattered Ar) are not thermalized (since the mean free path is larger than d) and retain the energy they acquired when leaving the target. This energy depends on the primary ion beam energy E_0 and on the target-to-sputtering gas mass ratio (M_1/M_2). The energy distributions of both sputtered and backscattered atoms have been determined from Monte Carlo simulations using the SRIM computer code [9].

Mo/Ni multilayers with period Λ ranging between 4.8 and 27.6 nm were also grown at RT on (11-20) oriented single-crystal Al_2O_3 (sapphire) substrates using the above mentioned techniques. In each case, a 4 nm-thick Mo buffer layer was epitaxially grown onto the sapphire substrate at 650°C prior to deposition of the multilayer [10,11]. Then, sequential

deposition of Ni and Mo layers was performed at RT. The Mo:Ni thickness ratio was fixed at 1:2.

Post-growth ion irradiation was performed at RT using Ar ions under high vacuum (10^{-6} Pa). The ion beam energy was adjusted using the SRIM code such that the irradiation-induced damage depth distribution coincides with the film thickness. For a 150 nm thick Mo film, the optimum energy of the Ar ion beam was found to be 310 keV. Fluences in the range of 2×10^{13} to 10^{15} cm $^{-2}$ were achieved, which corresponds to doses of 0.03 to 1.2 displacements per atom (dpa), as calculated using the SRIM code and assuming an average displacement threshold energy of 60 eV for Mo.

X-ray Diffraction (XRD) was used to determine the crystallographic structure of the films. Standard θ - 2θ scans in Bragg-Brentano geometry were recorded on a Bruker D5005 diffractometer equipped with a Cu radiation. XRD strain measurements were performed on a four-circle Seifert XRD-3000 diffractometer using a 1×1 mm 2 Cu X-ray source, a Ni filter to absorb the Cu K β radiation, a 1 mm diameter collimator and an exit slit defining a relative interplanar spacing resolution of 10^{-3} . We used an XRD analysis based on the $\sin^2\psi$ method [12] adapted for the case of epitaxial layers. This method consists in the determination of average interplanar spacings d_{hkl} from the peak position of corresponding (hkl) reflections measured in specific (ψ, ϕ directions, where ψ is the angle between the normal to the sample surface and the normal to the (hkl) diffracting planes, and ϕ is the in-plane azimuthal angle. For epitaxial or strongly textured systems, the ideal direction method is implemented [13] for which the measured (hkl) reflections at specific (ψ, ϕ) positions correspond to the intensity poles of the given texture [in the present case, the Mo(110) and Ni(111) stereographic projection].

The elastic properties of the Mo/Ni multilayers and Mo films were measured using Brillouin light scattering and picosecond acoustic experiments. Details on the measurements may be found elsewhere [14].

Results and Discussion

Figure 1 shows representative θ - 2θ XRD scans of Mo films and Mo/Ni multilayers grown by DIBS before and after ion irradiation. For the pure Mo film, a strong (110) texture is observed, while for Mo/Ni multilayers the scans exhibit the expected superlattice reflections due to the periodic stacking. For the specific $\Lambda=4.8$ nm multilayer shown in fig.1b., no distinct envelopes around the Mo(110) and Ni(111) reflections could be observed due to the very small value of Λ . The structural parameters of the individual layers were extracted using the SUPREX code developed for superlattices by Fullerton et al. [15]. After ion irradiation, a shift of the XRD scans towards higher angles is noticed, which is due to a stress relaxation of the in-plane compressive stress, as more clearly evidenced on the $\sin^2\psi$ plots shown in fig. 2.

In this representation (fig.2), the slope of the $\sin^2\psi$ lines is proportional to the in-plane biaxial

stress, a negative slope corresponding to compressive stress. For the pure Mo film, increasing the ion irradiation dose resulted in a significant

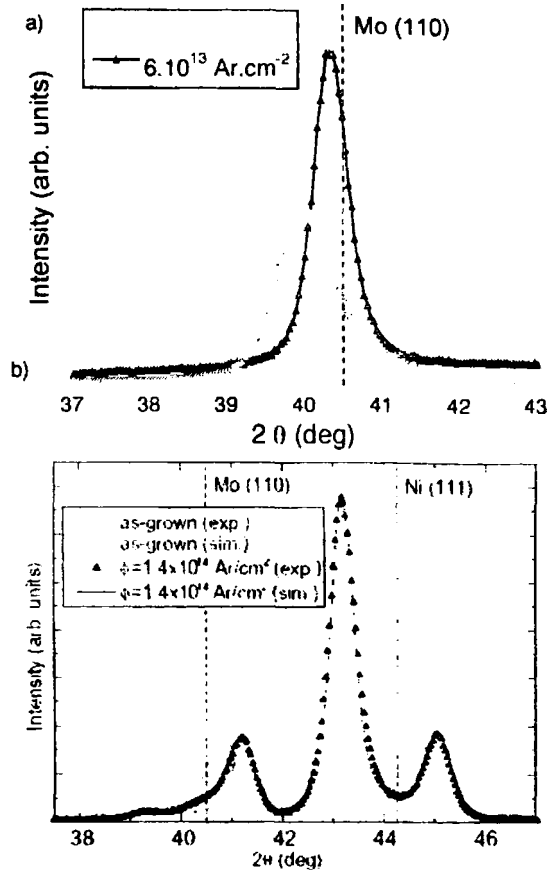


Figure 1 : θ - 2θ XRD scans of a) Mo film (150 nm) and b) Mo/Ni multilayer with $\Lambda=4.8$ nm grown by DIBS. Data are shown for the as-grown state and after ion-irradiation. For the multilayers, best-fit simulations using the SUPREX model are also shown.

reduction of the compressive stress. More interestingly, all the $\sin^2\psi$ lines are found to intersect at the same point, which corresponds to the 'stress-free and defect-free lattice parameter' a_0 [16, 17]. It can be seen that the obtained value of 3.150 Å is in good agreement with the Mo bulk one (3.147 Å). For Mo sub-layers of Mo/Ni multilayers, the large anisotropy of coherency stresses due to the Nishiyama-Wasserman epitaxial growth [10] induces a strong splitting of the $\sin^2\psi$ lines plotted for $\phi=0$ and 90° directions (fig.2b). After ion irradiation, a global stress relaxation is noticed but the amplitude of the splitting remains nearly constant. This behaviour was explained by a relaxation of the intrinsic growth stress (due to elimination of the growth defects) with no alteration of the coherence stresses. Also, comparing data of fig.2a and 2b shows that the Mo lattice parameter is lower in Mo sub-layers of the Mo/Ni multilayer than in monolithic Mo. This is due to the intermixing occurring during growth at the Mo-on-Ni interface, as Ni atoms are smaller than Mo ones. The strain-stress analysis used to account for these experimental findings will be briefly described in the next paragraph.

It is worth mentioning that the employed ion irradiation fluence was low in order to relieve the growth defects without inducing significant ion-induced intermixing. However, for the lowest bilayer period $\Lambda=4.8$ nm investigated, a slight ion-induced intermixing was observed even at 0.2 dpa. This contribution could be taken into account in the stress-strain analysis.

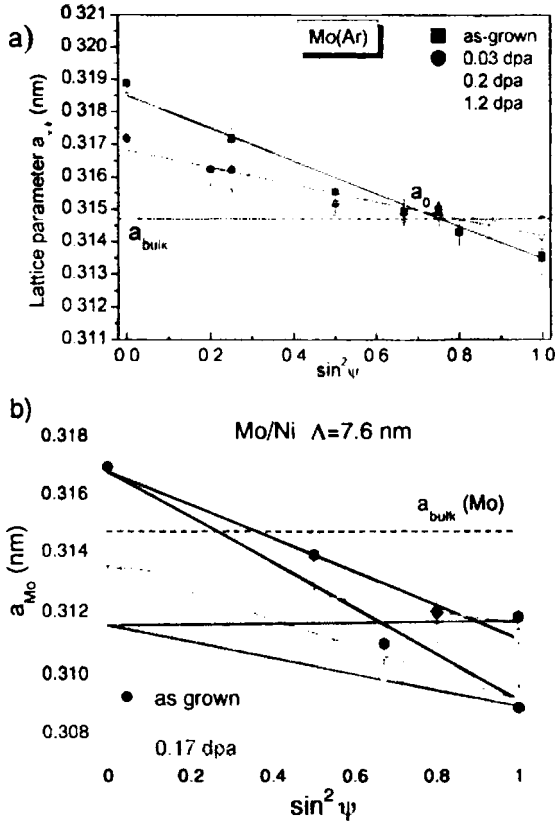


Figure 2: Evolution as a function of irradiation dose in dpa of the $\sin^2 \psi$ plots of a) Mo film and b) Mo sublayers of the Mo/Ni multilayer with $\Lambda=7.6$ nm. For the Mo/Ni multilayer, data are reported for two azimuthal $\phi=0$ and 90° directions.

The data were analysed using linear elasticity theory and assuming that the stress consists in three components [11,18]: 1) a hydrostatic stress σ_{hyd} due to the presence of growth defects acting as misfitting particles (see Ref. 19), 2) an in-plane biaxial fixation stress σ_{fix} due to the fact that the film lateral dimensions are constrained by those of the substrate and 3) coherence stresses (in the case of epitaxial layers). The stress tensor in the host 'matrix' (the 'matrix' denotes the film without the misfitting particles) is triaxial. For a positive size mismatch (like in the case of self-interstitials), $\sigma_{hyd} > 0$ and the σ_{fix} component is negative (in-plane compression). Obviously, since the layers are at mechanical equilibrium, the misfitting particles undergo a hydrostatic stress that counterbalances that in the matrix, and the σ_{33} component of the global film is zero. A consistent fit to the whole set of data (as-grown and irradiated samples) enabled us to derive the different stress components as well as the a_0 lattice parameter.

The evolution of a_0 in the Mo sub-layers is shown in figure 3 as a function of $1/\Lambda$ (quantity

proportional to the interface density) for Mo/Ni multilayers grown by DIBS and MS. In both cases, the a_0 value is lower than the Mo bulk lattice parameter and a linear decrease is observed with $1/\Lambda$, attesting of an interface-mediated effect. The decrease of a_0 is ascribed to the presence of a Mo(Ni) interfacial alloy. The intermixing could be explained by the segregation of Ni atoms during growth, as the surface energy of Ni is lower than Mo. But this process is not the only contribution. The larger slope observed for the DIBS sample suggests a larger intermixing effect, which can be understood by a greater dynamic mixing induced by the more energetic particles. The corresponding average Ni content in the Mo sub-layers was estimated using data obtained on metastable $Mo_{1-x}Ni_x$ solid solutions [14, 20]. Extrapolation at $\Lambda \sim 3$ nm of the values reported in fig. 3 show that up to 25% of Ni would be incorporated in average in ~ 1 nm-thick Mo layers.

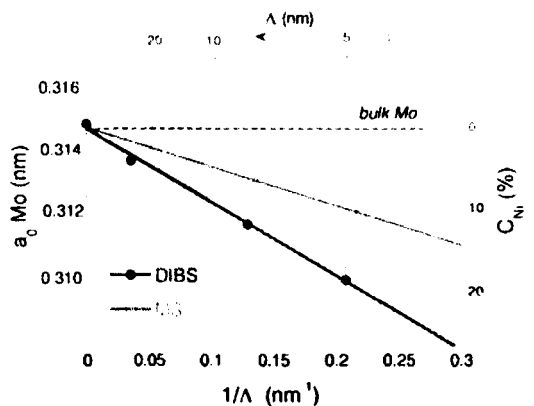


Figure 3: Evolution of the 'stress-free and defect-free' lattice parameter a_0 of Mo sublayers as a function of the inverse of the bilayer period of Mo/Ni multilayers grown by DIBS and MS.

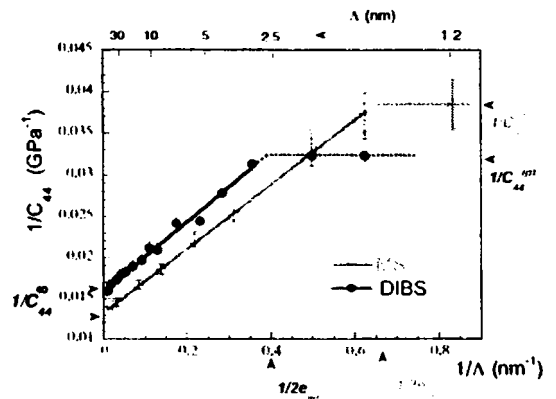


Figure 4: Evolution of the inverse of the C_{44} elastic constant with the inverse of the bilayer period for Mo/Ni multilayers grown by DIBS and MS.

This intermixing, much more pronounced in Mo sub-layers than in Ni ones (the results are not shown here due to space limitation), is at the origin of the huge softening of the C_{44} elastic constant (or equivalently the shear modulus) of these multilayers. Values of $1/C_{44}$, measured using Brillouin light scattering, are reported in figure 4 as a function of $1/\Lambda$. In a large bilayer period range (above 2.5 nm), a linear variation is observed for both DIBS and MS multilayers, attesting of the similarity with the a_0

evolution shown in fig.3, and therefore relating the elastic softening to the intermixing. The lowest elastic constants are achieved at the lowest Γ and correspond to the C_{44}^{int} value derived for the interfacial layer ($C_{44} \sim C_{44}^{int}$ below e_{int} , where e_{int} represents the thickness of the interfacial alloyed layer). Interestingly, lower values of e_{int} and C_{44}^{int} are found for the MS conditions, which could be explained by the presence of sharper interfaces and stronger chemical gradients (highly metastable solid solutions). Values as low as 28-30 GPa were obtained in Mo/Ni with the thinnest bilayer periods, compared to the expected value of 80 GPa, calculated within the effective medium theory. Note that the mechanical instability of a crystal is characterized by a zero C_{44} constant. Additional experiments performed on metastable $Mo_{1-x}Ni_x$ solid solutions showed a correlation between the strong decrease of C_{44} and the increase of solute concentration [20]. However, the lowest achieved values of C_{44} were 45-48 GPa for $x \sim 0.25$ and 0.75 . This means that highly unstable supersaturated ($0.5 < x < 0.75$) solid solutions could be stabilized at the interfaces in epitaxial Mo/Ni multilayers.

Conclusions

The evolution of the strain-stress state in Mo monolithic films and Mo/Ni multilayers after post-growth ion irradiation at low dose (< 1 dpa) is investigated using X-ray Diffraction. The as-grown samples exhibit large intrinsic compressive stresses due to the atomic peening mechanism creating point defects of interstitial-type. However, these defects can be swiftly relieved after ion irradiation. In multilayers, the stress model used for analyzing the data enabled us to separate the different stress sources. The intrinsic (hydrostatic) stress is easily relaxed, whereas the coherence (biaxial) stresses due to the epitaxial relationship are not altered after ion irradiation. The stress-free and defect-free lattice parameter a_0 could be deduced and an intermixing at the Mo-on-Ni interfaces could be evidenced. Highly supersaturated interfacial alloyed layers are

stabilized and are characterized by a very low shear elastic modulus, which explains the elastic softening reported in this system.

References

1. Thompson C.V. // Annu. Rev. Mater. Sci. – 2000 – V 30 – P 159
2. Barna P.B., Adamik M. // Thin Solid Films – 1998 – V 317 – P 27
3. Mahieu S., Ghekiere P., Depla D., De Gryse R. // Thin Solid Films – 2006 – V 515 – P 1229.
4. Windischmann H. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. – 1992 – V 17 – P 547
5. Koch R., // J. Phys. Condens. Matter – 1994 – V 6 – P 9519
6. Thornton J. A., Hoffman D. W. // Thin Solid Films – 1989 – V 171 – P 5
7. Bilek M.M.M., McKenzie D.R. // Surf. Coat. Technol. – 2006 – V 200 – P 4345
8. Abadias G., Guerin Ph. // Appl. Phys. Lett. – 2008 – V 93 – P 011904
9. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. // The Stopping and Range of Ions in Solids (Pergamon, New York, 1985); <http://www.srim.org>.
10. Martin F., Pacaud J., Abadias G., Jaouen C., Guerin Ph. // Appl. Surf. Sci. – 2002 – V 188 – P 90
11. Debelle A., Michel A., Abadias G., Jaouen C. // Nucl. Instrum. Meth. B – 2006 – V 242 – P 461
12. Noyan I. C., Cohen J. B. // Residual Stress, Measurement by Diffraction and Interpretation, Springer-Verlag, New York – 1987.
13. Clemens B.M. and Bain J. A. // MRS Bull. -1992 – V 17 – P 46
14. Martin F., Jaouen C., Pacaud J. et al. // Phys. Rev. B – 2005 – V 71 – P 045422
15. Fullerton E.E., Schuller I.K., Vanderstraeten H., Bruynseraede // Phys. Rev. B – 1992 – V 45 – P 9292.
16. Debelle A., Abadias G., Michel A., Jaouen C. // Appl. Phys. Lett. – 2004 – V 84 – P 5034.
17. Debelle A., Abadias G., Michel A., Jaouen C., Pelosin V. // J. Vac. Sci. Technol. – 2007 – V 25 – P 1438.
18. Abadias G., Michel A., Tromas C., et al. // Surf. Coat. Technol. – 2007 – V 202 – P 844
19. Kamminga J.D., De Keijser Th. H., Delhez R., Mittemeijer E.J. // J. Appl. Phys. – 2000 – V 88 – P 6332.
20. Abadias G., Jaouen C. Martin F., et al. // Phys. Rev. B – 2002 – V 65 – P 212105

*Present address : Universite Paris-Sud 11, CSNSM, CNRS-IN2P3, Batiment 108, 91405 Orsay Cedex, FRANCE

SINGULARITIES OF CURRENT-VOLTAGE CHARACTERISTICS OF GaAs FILMS FABRICATED BY PULSED IONS ABLATION

A.V. Kabyshev, F.V. Konusov, S.N. Lozhnikov, G.E. Remnev, M.S. Saltymakov
High Voltage Research Institute at Tomsk Polytechnical University, Lenin av., 2A, Tomsk, 634028, Russia, phone 3822 423870, e-mail konusov@hvd.tpu.ru, kabyshev@hvd.tpu.ru.

A singularities and advantages of the optical, photoelectrical and electrical properties of GaAs in comparison with other available materials for electronics, for example, silicon allow to manufacture on it base the devices having an advanced characteristics. The GaAs for electronics, obtained from the dense ablation plasma, possess some preferences as compared to material manufactured by traditional methods of vacuum deposition. The electrical characteristics of GaAs produced by chemical deposition were extensively studied. Purpose of this work is investigation the current-voltage characteristics of thin films of GaAs, deposited on polycrystalline corundum (polycor) from plasma forming the power ions bunch and determination of the thermal vacuum annealing effect on photoelectrical and electrical properties of films. Peculiarities of optical, photoelectrical and current-voltage characteristics of films obtained by ions ablation are determined by deposition conditions and resistance of initial target GaAs. The transitions between the states with low- and high conduction were revealed directly after deposition in films having the optical properties similar to amorphous materials and/or after annealing in films with properties similar to initial target GaAs. Behavior of current-voltage characteristics at vacuum annealing correlates with Schottky barrier height and photosensitivity and is accompanies of the transport mechanism change. The stable properties of films are formed at its dark conduction 10^{-10} - 10^{-8} S and after annealing at $T_{an}=600$ - 700 K.

Introduction

Enhancement of effectiveness of solar elements and other electronic devices stimulates investigations of the structural, electrical and optical characteristics of semiconductor films [1-3]. Advantages of electronic structure and properties of GaAs in compare with other materials, such as silicon, InP etc. allow produce devices on it base with advanced characteristics [2-6]. Thermal annealing allows improve optical and electrical properties [2, 5]. Crystalline structure modification [1, 2], doping of impurity atoms [6] and hetero structure formation [4, 6] are used usually. Generally GaAs was produced by traditional methods of the chemical deposition from vapor of organometallic compounds and deposition from vapor gases phase [1, 2, 6]. Deposition of the semiconductors by using dense ablation plasma allowed resolve some problems of traditional methods of vacuum deposition and realize high speed deposition with regulation thickness of films and obtain coatings on the extensive areas [7, 8]. Electrical characteristics of GaAs, obtained by chemical deposition, generally were investigated [1-4, 6]. Current-voltage characteristics (CVC) subjects by effects from annealing [6], ions irradiation [6, 9], chemical passivation of surface [7, 10] and use a substrates with relief surface [1, 2, 11]. Properties of GaAs, deposited by ion-beams methods, were studied in lesser degree [6, 7].

Purpose of this work is investigation CVC of thin films GaAs deposited on polycor by ablation plasma, formed at power ions beam action on target, and determination vacuum annealing effect on electrical, optical and photoelectrical properties of films.

Experimental procedure

GaAs films (thickness ≤ 1 μm) were sputtered on polycor substrate by accelerator «TEMP» [8] at following parameters: $U=200$ kV; $j=180$ - 230 A/cm², $t_p=60$ ns, number of pulses 100, residual pressure in work camera $\sim 10^{-4}$ Pa. Target GaAs in diameter 3 cm was situated at distance 12 cm from diode, on angle 20° to normal of diode plane. Substrate is situated across of target plane. Distance between target and substrate was 17 cm. Mean films

thickness deposited at 1 pulse was 2-5 nm. Pulse deposition rate was ≤ 1 mm/sec. Films were formed by a serial of thin films deposition. Electrodes Ag for electrical measurements were deposited on GaAs by thermal sputtering. Measurements of surface conduction σ and photoconduction σ_{hv} , were fulfilled at dc voltage by the two-electrodes systems in interval $T=300$ - 700 K. Annealing was carried in vacuum at $P\leq 10^{-2}$ Pa and $T_{an}=300$ - 900 K. Optical characteristics were calculated from reflection spectrums in interval $h\nu=1.4$ - 3.2 eV according to [12].

Result and discussion

Absorption coefficient of 1st type of films is higher on 2-5 times than of target. Its films had a conduction $\sigma=10^{-10}$ - 10^{-7} S. Color characteristics were changed in wide limits and differed for films, obtained from low- and high-resistance GaAs. Chrominance of 1st films are close to characteristics of target, i.e. films are automatic, lower color saturation and color tone. Dominate wave-length was changed in range 570-590 nm. Second type films had low optical density, considerable saturation ($S=70$ - 100), color purity, chrominance and high portion of red and yellow-green components. Its absorption spectrums are similar to amorphous and strongly defective crystalline semiconductors. Conduction of these films was lower $\sigma=10^{-14}$ - 10^{-11} S. The property differences of films are stipulated thereby that in peripheral regions portion of drop fraction is lower and there stoichiometric composition disturbance take place.

Low-resistance GaAs target ($\rho\sim 10^{-3}$ Ohm cm).

Deposited films reveal ohmic type of CVC ($J\sim U$) (fig.1). At that until threshold voltage U_p appear current oscillation with amplitude exceeded the dc current (fig.1). The similar current instabilities were observed in heterojunctions, such as Si-CdS sintered in nonequilibrium conditions [13] and structure Al-SiO₂-Si [14]. These features were connected with beginning the switching of σ . Character of our CVC indicates to presence a potential Schottky barrier in structure Ag-GaAs films. At that owing to low carrier concentration at conduction $\sigma\leq 10^{-7}$ S, high defects

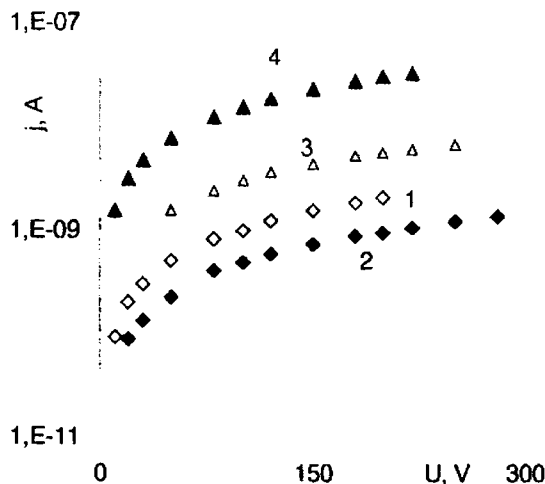


Fig.1. CVC of films, produced from low ohmic GaAs, after deposition (1) and after annealing at 450-550 (2), 600-700 (3) and 700-800 K (4).

localized states concentration the current of conduction is determines by thermal electron emission mechanism, i.e by electrons exchange between GaAs and Ag [2, 5, 15]. Therefore $J(U, T)$ obey to equation $J \sim T^2 \times \exp(-q\phi_B/kT) \times \{\exp(qU/nkT) - 1\}$, where $q\phi_B$ - barrier height, q - electrons charge, n - ideality factor [2, 6, 15]. Values of barrier for metals-GaAs (Al, Ag, W, Cu, Au, Ni, Pt) are $q\phi_B=0.8-0.9$ eV (n-GaAs) and $0.4-0.6$ eV (p- GaAs) [2, 10, 11, 15]. On CVC curves, where its deviates from linearity, it is approximated by relation $\ln J \sim U$, that indicates to thermo emission mechanism (fig.1). Values $q\phi_B$ were calculated from a saturation current by extrapolation the CVC to $U=0$ and from dependencies $J(1/T)$ too according [3, 15].

Annealing changes the conduction, slope of CVC, values U_p and $q\phi_B$, photosensitivity $K=(\sigma_{hv}-\sigma)/\sigma$ (σ_{hv} - photoconduction) too (fig.1-5) [16]. The σ growth at $T_{an}=300-750$ K is accompanied by the decrease of barrier height and increase of K (fig.4). CVC are stipulate by surface cleaning from the natural oxides and adsorbed molecules CO, CO₂. Decrease a thickness of double layer, created by surface states

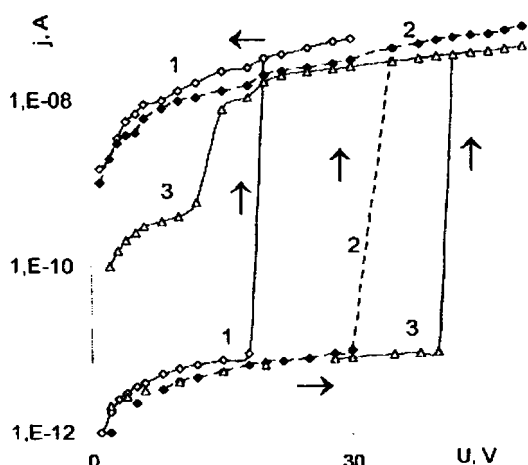


Fig.2. CVC at $T=300$ K of films after annealing at $T_{an}=720$ K at increase and lower voltage ((1-3)- consecution of measurements).

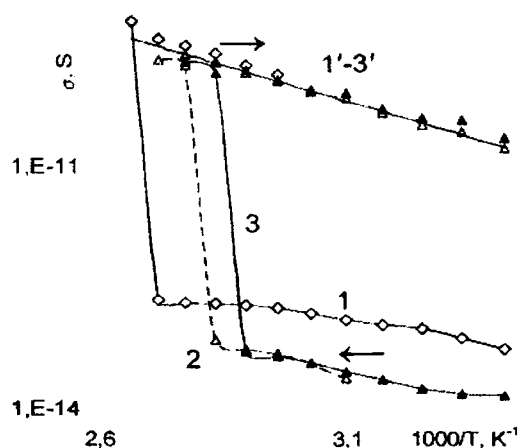


Fig.3. Heating (1-3) and cooling effects (1'-3') on σ of the GaAs films at $U=10$ (1, 1'), 20 (2, 2') and 30 V (3, 3'). Annealing at $T_{an}=720$ K.

and the acceptor gases molecules, is lower the surface barrier for carriers and enlarges it transparency [6, 11]. Annealing changes the surface density states and fixes a Fermi level position [6, 10]. Growth the content of the crystalline phase stimulates the enhancement of CVC too [6]. Barrier lowering is caused by chemical interaction of GaAs with metals and disappearance near surface layers. Maximal photosensitivity is achieved at the $T_{an}=600-750$ K and $\sigma=10^{-10}-10^{-8}$ S (fig.4). Relations between the σ and K are peculiar to most materials [1, 2, 6]. Redistribution of surface recombination centers is occurs [6]. Fall of K at $T_{an}>800$ K condition on the ions Ga^{n+} and As^{n+} implantation into polycor due to thermodiffusion (fig.4).

After $T_{an}=500-750$ K instability of CVC appears as currents stick-slips (fig.2, 3). After voltage decrease «high conduction» state is keep during the time $t=10-300$ s. Analogous transitions between the states with differ conduction were fixed in Si-CdS and Al-SiO₂-Si [13, 14]. At subsequent electric field application transition voltage U_p is grown (fig.2). Ohmic behavior of $J(U)$ is proper to «low»- and «high conductive» states (fig.1, 2). CVC of this type indicates to instability of conductive level population to electric field. The similar transitions are

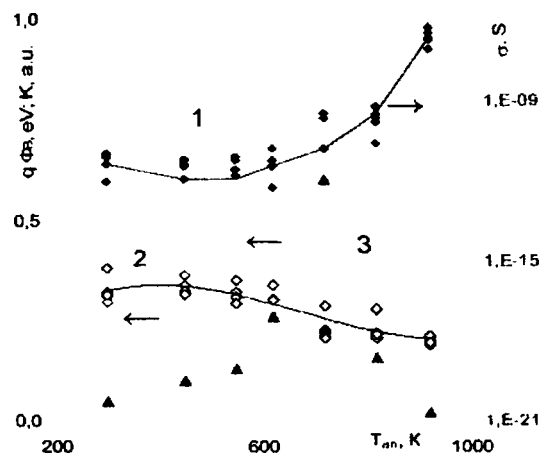


Fig.4. Annealing effect on σ (1), barrier height $q\phi_B$ (2) and photosensitivity K (3) of films from low ohmic GaAs.

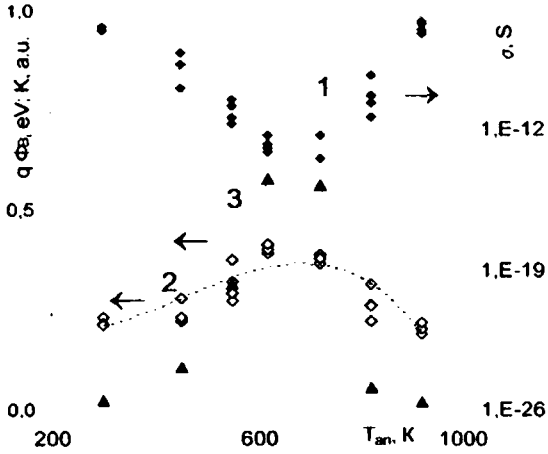


Fig.5. Annealing effect on σ (1), barrier height $q\phi_B$ (2) and photosensitivity K (3) of films from high ohmic GaAs.

realize in subsequent cycles of heat-cooling (fig.3). The transitions temperature decreases as voltage growth. That indicates to equivalence of thermal and field excitation of electronic systems of material. Coexistence of two differ on conduction states have dominate electronic nature and causes by formation of the mixed structure with disordered phase having a high defect content and inclusions of crystalline phase [13, 14, 17]. Instability of defect states population may to explain in frame of levels model peculiar to glasses [17]. Deep defects levels recharge effect give input into instability too [16, 17].

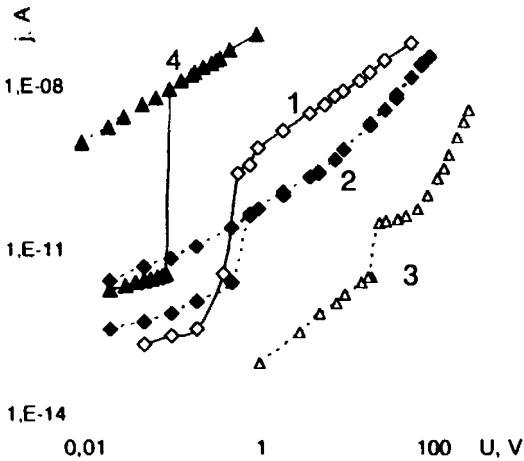


Fig.6. CVC of 2th type films, obtained from high ohmic GaAs, after deposition (1) and annealing 450 (2), 550 (3) and 920 K (4)

High-resistance GaAs target ($\rho \sim 10^6$ Ohm cm).

Transitions between «low»- and «high conductive» states is appeared similarly but realized directly after deposition in films of 2th type with optical properties like to amorphous ones (fig.6). In 1st films with crystalline similar behavior transitions are realize after annealing at lower T_{an} compare with case of low resistant target (fig.1, 2). The current instabilities input into CVC are lesser. Annealing effect on σ and $q\phi_B$ values differ substantially from films, produced on base of low resistant GaAs, though $K(T_{an})$ change almost equally (fig.4, 5). Two type of dependencies

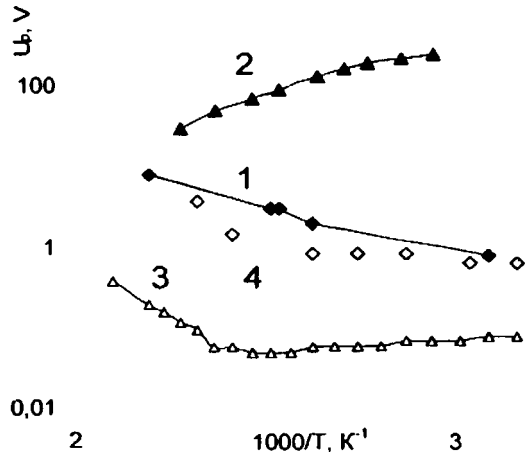


Fig.7. Temperature dependency of threshold voltage U_p after annealing at 450 (1), 620 (2) and 920 K (3, 4). Films of 1st (4) and 2th types (1-3).

$U_p(T)$ are appear (fig.7). The U_p decrease with temperature (activation energy 0.2-0.3 eV) occurs after $T_{an}=500-650$ K (fig.7, curve 2). It confirms the thermo emission mechanism. The same behavior appears in films on base of low ohmic GaAs (fig.3). Growth value U_p with temperature at $T_{an}=300-500$ K is caused by high density defects states, distributed continuous on energy (fig.7, curve 1). Change of $U_p(T)$ at $T_{an} \geq 800$ K is reflected an implantation effects (fig.7). Transition in «high conductance» state accompanies stepwise of photosensitivity near U_p . Correlation between CVC and photosensitivity confirm a thermo emission mechanism of σ and surface character of photoconduction too [1-3].

Thus, peculiarities of optical and electrical properties of films, deposited by ion pulsed ablation, are determine by deposition condition and resistance of target. Behavior of CVC correlates with barrier height and photosensitivity. Stable properties appear in films having the conduction $10^{10}-10^8$ S and after annealing at 600-700 K. Substantial photosensitivity allows to apply these films for solar elements.

References

1. Flamand G. //Phys.stat.sol.(a).-2005.-202, 8.-P.1611.
2. Blank T.V. // Fiz.Teh.Pol.(rus.). -2003.-37, 9.-P.1025.
3. Mostefaoui R.//Desalination.- 2007. - 209; 1-3.-P.10.
4. Radziemska E. //Progr.Ener.Combust.Sci.- 2003.- 29, 5.-P.407.
5. Horvath Zs.J.//Phys.stat.sol.(c).- 2005.- 2, 4.- P. 1423.
6. Vlaskina S.I.//Opt.polup.tehn.(rus.). - 2005. - 40.- P.258.
7. Remnev G.E., ea //Izv.VUZ.fiz.(rus.).- 2006.- 8.- P.169.
8. Lopatin V.S. ea//Prib.Teh.Exper.(rus.).-2004.- 4.- P.70.
9. Meskinis S., ea //Nacuum.- 2004. 77.- P. 79.
10. Kampen T., ea //Appl.surf.sci.- 2004.- 234.- P. 341.
11. Arsenyev I.N., ea //Fiz.Teh.Pol.(rus.).- 2006.- 40, 7.- P. 876
12. Dzhadd D., Vishetzky G. Color in science and technics (rus.).- M: Mir, 1978.- 591 p.
13. Belyaev A.P.//Fiz.Teh.Pol.(rus.).- 2002.- 36, 7.-P. 843.
14. Iskander-zade Z.A. ea // Mater.electron.(rus.).- 2004.- 2.- P.59.
15. Aizenshtatt G.I., ea //Fiz.Teh.Pol.(rus.).- 2007.- 41, 11.- P.1327.
16. Kabyshev A.V., ea// Izv.VUZ.fiz.(rus.).- 2008.- 11/2.- P. 15.
17. Chaban I.A. // Fiz.Tv.Tel.(rus.).- 2007.-49, 3.- P. 40.

СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДНО-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ, СФОРМИРОВАННЫХ КОМПРЕССИОННЫМИ ЭРОЗИОННЫМИ ПЛАЗМЕННЫМИ ПОТОКАМИ

М.В. Асташинская¹⁾, М.П. Самцов²⁾, В.М. Асташинский³⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, 220030 Минск, пр-т. Независимости, 4, Беларусь, тел. (375-17) 2095512, e-mail: uglov@bsu.by;

²⁾НИИ прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко БГУ, 220064 Минск, ул. Курчатова, 7, Беларусь, e-mail: samtsov@bsu.by;

³⁾Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, пр-т. Независимости, 70, Беларусь, e-mail: ast@imaph.bas-net.by.

Исследовано структурное состояние и механические свойства медно-углеродных (Cu-C) тонких плёнок с различным содержанием углерода, полученных при воздействии на пластины кремния компрессионными эрозионными плазменными потоками, генерируемыми квазистационарным эрозионным плазменным ускорителем торцевого типа. Таким образом, для плёнки, сформированной при плотности мощности $3,0 \cdot 10^4$ Вт/см² с максимальным содержанием углерода 95 ат.%, установлено, что в треке износа происходит внутреннее упорядочение, сопровождающееся увеличением доли sp³-связей и повышением твёрдости до ~ 14,5 ГПа. Уменьшение плотности мощности от $2,5 \cdot 10^4$ Вт/см² приводит к увеличению размера углеродных кластеров в Cu-C композитах с концентрацией углерода 90 ат.%, а также происходит внутреннее упорядочение углерода, при котором увеличивается доля нанокристаллического графита.

Введение

Ранее было показано, что тонкопленочные аморфные гидрогенизированные металл-углеродные (Me/a-C:H) композиты представляют несомненный научный интерес, так как многие их физические свойства изменяются в широких пределах в зависимости от степени легирования металлом, соотношения sp²/sp³ гибридных углеродных связей, уровня остаточных механических напряжений, состояния морфологии поверхности [1-3]. Аморфный углерод a-C является материалом, обладающим такими уникальными свойствами как оптическая прозрачность в видимом и в ИК диапазонах, химическая и радиационная стойкость, высокое электрическое сопротивление, а также низкий коэффициент трения и высокой износостойкостью. Дополнительное легирование металла в углеродную матрицу позволяет существенным образом изменять структурно-фазовое состояние и тем самым модифицировать прочностные и трибологические свойства [4]. Поэтому в настоящее время подход, связанный с легированием металла в углеродные покрытия, считается одним из перспективных в плане снижения уровня механических напряжений и улучшения адгезионной прочности и износостойкости без значительного уменьшения твёрдости пленок.

В настоящее время принципиально новые возможности для формирования композиционных металл-углеродных пленок с уникальными физическими свойствами открывает воздействие на различные материалы компрессионными эрозионными плазменными потоками (КЭПП) заданного состава, генерируемыми квазистационарным эрозионным плазменным ускорителем торцевого типа [5]. Состав плазмы в таком ускорителе определяется продуктами электрической эрозии материала внутреннего электрода при прохождении через его торцевые разрядные токи ~ 100÷200 кА. Такая плазгодинамическая система эффективно работает как в вакууме, так и в атмосфере раз-

личных газов, в том числе и атмосферного давления. В случае, когда внутренний электрод КЭПС изготовлен из меди, скорость плазмы компрессионного потока, в зависимости от условий эксперимента, изменяется в пределах $(20 \div 70) \cdot 10^6$ см/с.

В настоящей работе представлены результаты исследований структурного состояния и механических свойств медно-углеродных (Cu-C) тонких плёнок с различным содержанием углерода, полученных при воздействии на пластины кремния компрессионным эрозионным плазменным потоком, генерируемым квазистационарным эрозионным плазменным ускорителем.

Методика эксперимента

Эксперименты проводили на квазистационарном эрозионном плазменном ускорителе, камера которого заполнялась буферным газом (воздух) до давления $P_0 = 100$ Па. Внутренний электрод КЭПС был изготовлен из меди с запрессованным графитовым стержнем. В этом случае в процессе разряда ускорителя формируется КЭПП, в состав которого входят атомы и ионы меди и углерода. Воздействие таким плазменным потоком на пластину монокристаллического кремния ориентацией (111) приводит к плавлению тонкого слоя поверхности и последующему синтезу медно-углеродной плёнки толщиной ~ 1 мкм. Плотность энергии, передаваемой компрессионным плазменным потоком поверхности образца, изменялась от 2,5 до 4,5 Дж/см², в зависимости от начального напряжения накопителя энергии ускорителя и расстояния от рабочего торца разрядного устройства до образца. Такой диапазон плотности энергии при длительности воздействия ~ 100 мкс соответствует изменению плотности мощности P от $2,5 \cdot 10^4$ до $4,5 \cdot 10^4$ Вт/см².

Для исследования структурного состояния углерода полученных медно-углеродных тонких плёнок использовался метод комбинационного

рассеяния (КР) света. Спектры КР были зарегистрированы при комнатной температуре с помощью спектрометра Ramalog 4 фирмы Spex, возбуждение осуществлялось излучением Ar^+ лазера (488 или 514 нм) при мощности на образце 0,10 – 0,15 Вт и диаметре пучка ~10 мкм. Регистрация КР спектров осуществлялась как с поверхности, так и в треках износа после трибологических испытаний.

Трибологические испытания Cu-C плёнок по методу “палец-поверхность” проводились на трибометре УИПТ-001, разработанном сотрудниками кафедры физики твёрдого тела БГУ, в условиях сухого трения. Трибологические характеристики определялись при возвратно-поступательном скольжении индентора из подшипниковой стали ШХ15 при нагрузке 0,1 Н, при этом скорость движения столика с образцом составляла 2 мм/с. Время истирания подбиралось таким образом, чтобы глубина образовавшегося трека не превосходила толщину плёнки, так как основной целью данной работы являлось исследование изменения структурного состояния углерода после проведённых трибологических испытаний.

Микротвёрдость измерялась на приборе ПМТ-3 по методике Виккерса при нагрузках в диапазоне 0,5 – 1,2 Н, время действия нагрузки составляло 15 с.

Результаты и обсуждение

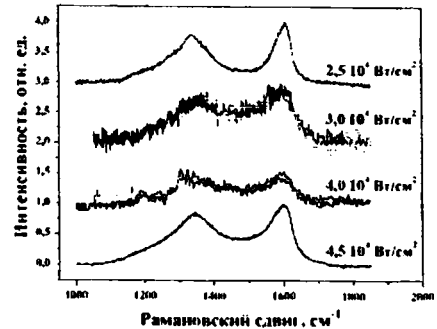
Исследование элементного состава медно-углеродных плёнок, сформированных с использованием КЭПП, осуществлялось с помощью оже-электронной спектроскопии. Значения концентрации углерода в плёнках, полученных при различных значениях плотности мощности, передаваемой компрессионным плазменным потоком поверхности образца, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры компонент спектров комбинационного рассеяния, полученных с поверхности и в треках износа Cu-C композитов с различным содержанием углерода.

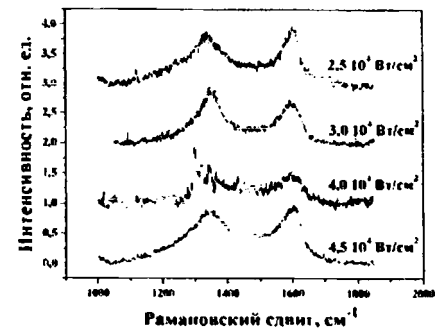
$P, 10^4$ Вт/см ²	Концентрация углерода, ат. %	D реак, (см ⁻¹)	G реак, (см ⁻¹)	I(D)/I(G)
2,5	поверхность	1333	1600	1,99
	в треке	1346	1598	2,28
3,0	поверхность	1371	1585	1,77
	в треке	1351	1584	1,53
4,0	поверхность	1358	1585	1,68
	в треке	1347	1576	1,28
4,5	поверхность	1354	1590	2,25
	в треке	1353	1591	2,20

КР спектры, полученные с поверхности и в треках износа Cu-C плёнок с различным содержанием углерода, представлены на рис. 1. Математическая обработка спектров КР, приведённая в таблице 1, осуществлялась с помощью функции Гаусса и линейной функции фона.

В КР спектрах, снятых с поверхности (рис. 1а), наблюдается сдвиг положения D пика в низкочастотную область к значению 1333 см⁻¹, при малых плотностях мощности от 3·10⁴ до 2,5·10⁴ Вт/см². При этом G пик смещается в высокочастотную область 1600 см⁻¹, а соотношение I(D)/I(G) увеличивается. Указанные характеристики свидетельствуют, согласно [6], об увеличении доли нанокристаллического графита.



а)



б)

Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния медно-углеродных плёнок, полученные с поверхности (а) и в треках износа (б) медно-углеродных плёнок, сформированных компрессионными эрозийными плазменными потоками.

Как известно из литературных данных [7], появление G пика, соответствующего 1581 см⁻¹ в спектре графита, связано с колебаниями шестиатомных колец с растяжением и сжатием sp²-связей. В нанокристаллическом графите nc-G из-за размерного квантования фононов в нанокристаллах линия G сдвигается в сторону высоких частот вплоть до 1600 см⁻¹. Возрастание отношения интенсивностей I(D)/I(G) и низкочастотное смещение полосы D может указывать на объединение разупорядоченных углеродных кластеров в более крупные упорядоченные углеродные кластеры, при этом уменьшается количество оборванных углеродных связей. Таким образом, при малых плотностях мощности 2,5·10⁴ Вт/см² увеличивается размер углеродных кластеров, а также происходит внутреннее упорядочение углерода, приводящее к росту доли нанокристаллического графита.

Твёрдость данных медно-углеродных композитов зависит от структурного состояния углерода. Медно-углеродная плёнка, сформированная при $P=3,0 \cdot 10^4$ Вт/см² и имеющая концентрацию

углерода 95 ат.%, обладает наибольшим значением твёрдости $\sim 14,5$ ГПа. При этом, согласно данным КР, структура плёнки состоит из мелких разупорядоченных графитовых колец. При увеличении плотности мощности до $4,5 \cdot 10^4$ Вт/см² происходит формирование Cu-C композитов, твёрдость которых уменьшается до 6,5 ГПа, что сопровождается объединением разупорядоченных колец в более крупные кластеры и внутренним упорядочением.

Из анализа КР спектра в треке износа (Рис.16), полученного для плёнки, сформированной при $P=2,5 \cdot 10^4$ Вт/см², видно, что положение D пика смещается в высокочастотную область, а соотношение $I(D)/I(G)$ увеличивается по сравнению со спектром от поверхности. В спектре КР, полученном в треке износа плёнки, сформированной при $P=3,0 \cdot 10^4$ Вт/см², наблюдается увеличение отношения $I(D)/I(G)$, связанное с внутренним упорядочением и увеличением доли sp^3 -связей. Следует отметить, что упорядочение структуры обуславливает увеличение твёрдости до 14,5 ГПа.

Таким образом, в процессе истирания индентором данной плёнки происходят значительные структурные изменения, что вероятно связано с повышением температуры в месте трибоконтакта. Изменение плотности мощности, приводящее к снижению концентрации углерода, обуславливает формирование плёнок, структура которых не изменяется при проведении трибологических испытаний. Данное обстоятельство может быть связано с уменьшением твердости, в результате чего происходит постепенное «оттеснение» слоёв поверхности данных плёнок, что не влечёт за собой никаких структурных изменений.

Заключение

Метод комбинационного рассеяния позволил выявить структурное состояние как поверхности, так и треков износа композитных медно-углеродных плёнок, сформированных компрессионными

эрозионными плазменными потоками при различных значениях плотности мощности. Для плёнки, сформированной при $P=3,0 \cdot 10^4$ Вт/см² с максимальным содержанием углерода (95 ат.%) было выявлено, что в треке износа происходит внутреннее упорядочение, сопровождающееся увеличением доли sp^3 -связей и повышением твёрдости до $\sim 14,5$ ГПа.

По мере уменьшения плотности мощности до $2,5 \cdot 10^4$ Вт/см² увеличивается размер углеродных кластеров в Cu-C нанокompозитах с концентрацией углерода 90 ат.%, а также происходит внутреннее упорядочение углерода, при котором увеличивается доля нанокристаллического графита.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований в рамках проекта "Синтез металл-углеродных и нитридных нанокompозитов методами комбинированного воздействия компрессионными плазменными потоками и вакуумно-плазменного осаждения" № Т09М-067.

Список литературы

1. Feng B., Cao D.M., Meng W.G., Rehn L.E., Baldo M.E., Doll G.L. // *Thin Solid Films*. – 2001 – vol.398-399. – P. 210.
2. Zeng X.T., Zhang S., Ding X.Z., Teer D.G. // *Thin Solid Films*. – 2002. – vol. 420-421. – P. 366.
3. Pauleau Y., Uglov V.V., Kuleshov A.K., Astashynskaya M.V., Samtsov M.P., Dub S.N. // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. - Vol. 202. – P. 2282-2286.
4. Vasilevskaya T.N., Yastrebov S.G., Andreev N.S., Drozdova I.A., Zvonareva T.K., Filipovich V.N. // *Physics of the Solid State*. – 1999. – vol. 41. – P. 2088.
5. Astashinskii V.M. // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2000. – vol. 67. – P.312.
6. Ferrari A.C., Robertson J. // *Physical Review B*. – 2000. – vol.61. – P.14095.
7. Smorgonskaya E.A., Zvonareva T.K., Ivanova E.I., Novak I.I., Ivanov-Omskii V.I. // *Physics of the Solid State*. – 2003. – vol.45. – P. 1579.

STRUCTURAL STATE AND MECHANICAL PROPERTIES OF COPPER-CARBON COMPOSITES FORMED BY COMPRESSION EROSION PLASMA FLOWS

M.V. Astashynskaya¹, M.P. Samtsov², V. M. Astashynski³

¹Belarusian State University, 220030 Minsk,

4 Nezalezhnastsi Ave., Belarus, tel. (375-17) 2095512, e-mail: uglov@bsu.by;

²Research Institute For Applied Physical Problems of Belarusian State University,

7 Kurchatov Str., 220064 Minsk, Belarus, e-mail: samtsov@bsu.by;

³Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 70 Nezalezhnastsi ave., 220072 Minsk, Belarus.

The structural state and mechanical properties of copper-carbon (Cu-C) thin films with different carbon content formed during the action on the silicon plates of compression erosion plasma flows generated by erosion plasma accelerator of face type were researched. So it was established that the internal ordering accompanied by the increase of portion of sp^3 bonds and by the growth of hardness value up to 14,5 GPa occurs in wear track for the film formed at power density $3,0 \cdot 10^4$ W/cm² with the maximum carbon content 95 at.%. The decrease of power density up to $2,5 \cdot 10^4$ W/cm² results in the increase of size of carbon clusters in Cu-C composites with carbon concentration 90 at.% and the internal ordering of carbon also takes place, at the same time the portion of nanocrystalline graphite is risen.

НАНОТВЕРДОСТЬ И ТОПОГРАФИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ С Ti, Co, Zr, Mo ПОКРЫТИЯМИ, ОСАЖДЕННЫМИ В УСЛОВИЯХ ИОННОГО АССИСТИРОВАНИЯ

С.М. Барайшук ¹, В.В. Тульев ², И.С. Ташлыков ¹

1) Белорусский государственный педагогический университет, Беларусь, Минск, 220050, ул. Советская 18, к. 3, каб. 202. tashl@bspu.unibel.by

2) Белорусский государственный технологический университет, Беларусь, Минск, ул. Свердлова 13 а, tvv69@mail.ru

В статье обсуждаются результаты экспериментального исследования механических свойств поверхности кремния, модифицированного ионно – асистируемым осаждением Ti, Co, Zr, Mo покрытий. Методом наноиндентирования покрытий получены кривые нагрузка – разгрузка и на их основании вычислены твердость поверхности и эффективный модуль Юнга. Методом атомно – силовой микроскопии исследованы топография и шероховатость модифицированных поверхностей.

Введение

Ионно-асистируемое нанесение покрытий является одним из перспективных методов модифицирования свойств поверхности материалов, прежде всего, кремния – базового материала микроэлектроники. Ряд факторов, среди которых такие как: элементный и фазовый состав покрытий, их структура, адгезия к подложке, топография и другие, влияют на свойства модифицированной поверхности изделий. Поэтому в первую очередь необходимо оптимизировать механические свойства модифицированных поверхностей изделий. Следовательно, при модифицировании свойств поверхности изделий нанесением покрытий необходима диагностика структуры и топографии поверхности, её механических характеристик. В решении этих задач важная роль отводится изучению топографии поверхности с применением атомно-силовой микроскопии и методу наноиндентирования.

Методика эксперимента

Для осаждения Ti, Co, и Mo покрытий на кремний при ионном асистируемом в условиях самооблучения в качестве подложки использовали пластины (100) и (111) кремния. Плотность потоков нейтральной (А) и ионизированной (I) фракции осаждаемого на подложку материала устанавливали экспериментально. Нанесение покрытий осуществлялось при ускоряющем потенциале 3 – 7 кВ. Отношение I/A варьировалось от 0.02 до 0.5 при скорости нанесения покрытий от 0.5 до 2 нм/мин. Давление в мишенной камере, откачиваемой диффузионным парамаслянным насосом, было 10^{-2} Па.

Измерение нанотвёрдости и модуля Юнга проводилось при помощи нанотвердомера «Fisher H100». В наших опытах нагрузка на индентор изменялась в интервале от 0.4 до 20 мН. Температура при испытаниях на нанотвёрдость была ~ 22 – 23°C. Общее время нагружения индентора составляло 14,5 с. Данные о силе нагрузки и глубине проникновения индентора измерялись с интервалом 0.5 с. Отметим, что первоначально измеренная твердость поверхности исходного кремния использовалась для корректировки в измерениях твердости покрытий на кремнии.

Для изучения топографии поверхности образцов применяли многофункциональный сканирующий атомно-силовой микроскоп NT 206. В наших экспериментах поверхность исследовалась в контактном и бесконтактном режимах.

Измерение механических характеристик образцов

Для каждого образца было проведено 5 измерений в различных точках поверхности покрытия, на основании которых строились диаграммы нагрузки – разгрузки. На рис. 1 приведены данные, полученные для Ti покрытия на кремнии.

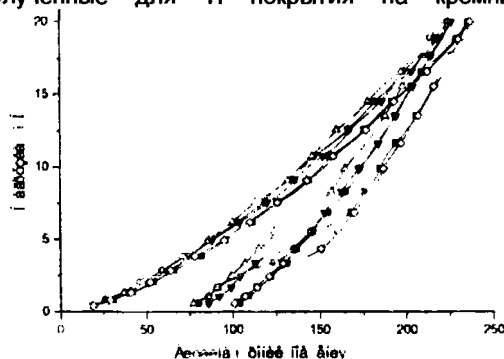


Рисунок 1 – Кривые нагружения – разгрузки от образцов кремния с титановым покрытием, полученным методом ионно-асистируемого осаждения при потенциале асистирувания 3 кВ в течение 1 часа

Обработанные данные усреднялись по поверхности образца. По данным эксперимента были рассчитаны значения нанотвердости (Н) и модуля Юнга (\bar{E}_{eff}) поверхности исходного и модифицированного кремния.

Были проведены измерения нанотвердости и модуля Юнга непосредственно покрытий по известным методикам [1]. Результаты проведенных расчетов представлены в таблице 1.

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о том, что на поверхности кремния формируются покрытия, которые в слоях толщиной до ~ 50 нм обладают высокой твердостью, значение которой в 4 – 9 раз выше, чем твердость исходного кремния. Наибольшая твердость получена для Co покрытий. Полученные значения твердости покрытий сопоставимы со значениями твердости алмазоподобных покрытий. При увели-

чении глубины индентирования интегральная нанотвердость системы Me/Si приближается к нанотвердости исходного кремния.

Таблица 1 – Нанотвердость и модуль Юнга в слое толщиной 50 нм покрытий, нанесенных на кремний методом ионно – ассистированного осаждения (потенциал ассистирования 3 кВ)

Покрытие	H , ГПа	\bar{E}_{eff} , ГПа
Исходный	16,8±2,5	81,0±1,6
Молибден	73,9±7,3	18,3±3,7
Цирконий	75,6±8,9	18,9±3,3
Кобальт	149,6±5,5	21,3±2,7
Титан	69,3±2,6	16,4±2,7
Алмазоподобные покрытия	47 – 100	

Графики зависимости нанотвердости поверхности сформированных структур от глубины индентирования представлены на рис. 2

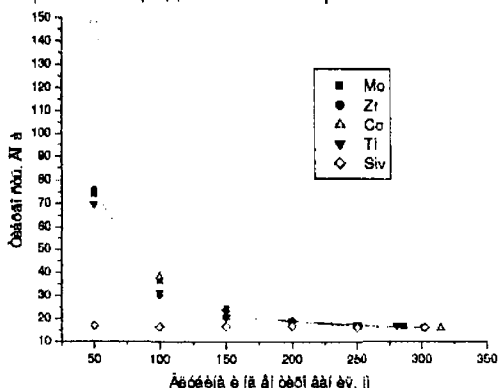


Рисунок 2 – Графики зависимости нанотвердости поверхности сформированных структур от глубины индентирования

Необходимо отметить, что измеренная нанотвердость металлопокрытий имеет разброс ~ 10 – 50% для различных областей поверхности изучаемых систем.

Таблица 2 – Максимальная и минимальная нанотвердость металлопокрытий, измеренная в разных точках поверхности одного образца

Покрытие	H_{min} , ГПа	H_{max} , ГПа
Исходный	16,3	17,6
Молибден	65,0	84,8
Цирконий	63,8	83,9
Кобальт	105,7	258,3
Титан	56,8	84,9

В таблице 2 приведены значения максимальной и минимальной твердости изученных образцов, измеренной в разных областях нанесенных покрытий при глубине индентирования 50 нм.

Обсуждая установленный факт разброса нанотвердости в разных точках покрытий, можно предположить, что покрытие имеет по поверхности не однородную, с точки зрения механических

свойств структуру, то есть на свойства поверхности в разных областях влияет фазовый состав включений, сформировавшихся в процессе нанесения покрытий.

Изучение топографии образцов.

Топография поверхности после устранения

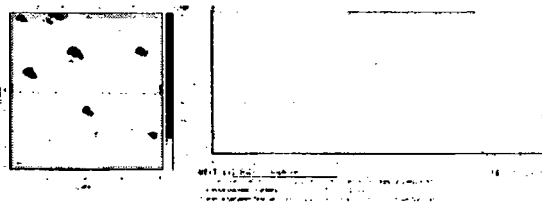


Рисунок 3 – Топография поверхности исходного кремния и диаграмма неровности

возможных неточностей по разработанной нами методике [2] представлена на рис. 3

Хорошо отражено высокое качество обработки поверхности. Неоднородности, имеющиеся на поверхности, характеризуются небольшой площадью, не более 0.16 мкм², и занимают менее 1.5 % площади поверхности.

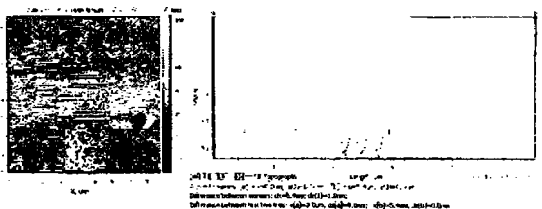


Рисунок 4 – Топография поверхности и диаграмма неровности кремния с Ti покрытием (E_{acc} 3 кВ)

Поверхность кремния с молибденовым покрытием (рис. 5) качественно сравнима с изображением поверхности в системе титан/кремний, однако на диаграмме неровности можно заметить и важные отличия. Возвышения преобладающей топографии поверхности имеют в 3 – 4 раза большее отклонение от среднего значения, однако неровности имеют меньшую площадь ~ 1.5 – 2

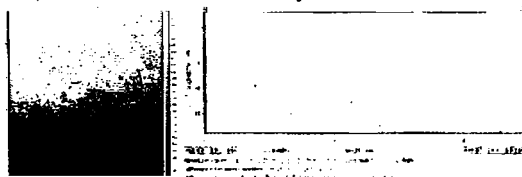


Рисунок 5 – Топография поверхности и диаграмма неровности кремния с Mo покрытием (E_{acc} = 3 кВ)

раза. Проявляющиеся на поверхности крупные неоднородности в 3 – 5 раз выше отклонений основного рельефа (рис. 5) но по сравнению с системами с титановым покрытием площадь таких вкраплений в 10 – 30 раз меньше (рис. 4 и рис. 5). В результате средняя арифметическая шероховатость R_a структур с молибденовым по-

крытием на ~ 21 % меньше чем у структур кремния с титановым покрытием.

Топография поверхности конструкций кобальтовое покрытие/кремний имеет принципиальное отличие от поверхности титановых и молибденовых покрытий на кремний, рис. 6.



Рисунок 6 –Топография поверхности и диаграмма неровности кремния с Co покрытием ($E_{acc} = 7$ кэВ)

На рис. 6 видно что поверхность структуры более неравномерная, основной рельеф имеет перепады до 2 – 3 нм по высоте и большую площадь, по сравнению с титановым покрытием в 100 – 200 раз, однако на ней отсутствуют крупные неоднородности.

При анализе топографии поверхности кремния с Co, Mo покрытиями, полученными при разных ускоряющих потенциалах, становится заметно, что шероховатость поверхности нелинейно уменьшается с ростом энергии ускоряющих ионов таблица 3.

По нашему мнению, это связано с тем, что при более низком ускоряющем потенциале плотность энергии, выделенной в каскадах атомных столкновений, становится гораздо выше, что в свою очередь приводит к увеличению коэффициента распыления поверхности и шероховатости поверхности.

Выводы

Методом АСМ установлены высокое качество поверхности и низкая шероховатость структур, полученных ионно-ассистированным нанесением металлопокрытий на кремний. Определены значения шероховатости образцов. Шероховатость поверхности образцов можно изменять, создавая поверхность, пригодную для микроэлектроники. Анализ результатов измерений твердости показал, что нанотвердость непосредственно покрытий в тонких слоях толщиной до ~50 нм в 4 – 9 раз выше чем твердость исходного кремния и сопоставима с твердостью алмазоподобных покрытий. Наибольшая твердость получена при нанесении на кремний Co покрытий.

Таблица 3 – Плотность энергии, выделенной в каскадах атомных столкновений в структурах металл(Mo, Co)/кремний и шероховатость поверхности этих структур

Мишень	Ион	Ускор. потенциал, кВ	ПВЭ, эВ/атом	Шероховатость поверхности, нм
Si	Mo	3	2.67	1.256
		7	0.49	0.867
		15	0.12	0.585
	Co	3	2.07	0.913
		7	0.38	0.744
		15	0.08	0.506

Литература

1. Oliver W.C., Pharr G.M. /An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater.Res. 1992. V. 7. № 6. P. 1564-1583.
2. I. I. Tashlykova-Bushkevich, E. S. Gut'ko, V. G. Shepelevich, S. M. Baraishuk / Structural and Phase Analysis of Rapidly Solidified Al-Fe Alloys // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2008, Vol. 2, No. 2, pp. 310 – 316.

NANOHARDNES AND TOPOGRAPHY SILICON SURFACE MODIFIED BY MEANS OF ION ASSISTED DEPOSITION OF TI, CO, ZR, MO COATINGS

S.M. Baraishuk¹, V.V. Tulev², I.S. Tashlykov¹.

1) Department of experimental Physic, Belarusian State Pedagogical University, Sovetskaja str. 18, 220050 Minsk, Republic of Belarus, email: tashl@bspu.unibel.by

2) Belarusian State Technological University, Sverdlova str. 13 a, 220050 Minsk, Republic of Belarus email: tvv69@mail.ru

The article is devoted to experimental investigation of mechanical properties of silicon surface modified by means of self ion assisted deposition of Ti, Co, Zr, Mo coatings. The nanoindentation data from coated systems were used for calculation of the hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. Atomic Force Microscopy surface observations were used to investigate the topography of modified surfaces.

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НИТРИДОВ Ti, Zr и Mo

М.В. Гольцев¹⁾, В.П. Гольцев²⁾, Л.В. Баран²⁾, О.Д. Ахрамович¹⁾

^{1) Белорусский государственный медицинский университет, Беларусь, 220116, г. Минск, пр. Дзержинского, 83, тел. (017)2719629, e-mail: mgoltsev@mail.ru}

^{2) Белорусский государственный университет, Беларусь, 220050, г. Минск, пр. Независимости, 4, тел. (017)2095134}

Используя методы рентгеноструктурного анализа (РСА) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), а также тесты на микротвердость, исследованы морфология поверхности и упрочнение композиционных нитридных покрытий Ti-Zr-N, Zr-Mo-N, Ti-Mo-N. У покрытий тройных систем Zr-Mo-N и Ti-Zr-N обнаружена ячеистая структура.

Введение

Физико-механические характеристики современных материалов и инструментов, определяющих прогресс науки и техники, обусловлены их химическим составом, структурой и фазовым состоянием. Формирование износостойких композиционных покрытий сложного состава методом совмещения плазменных пучков дает возможность регулировать их состав и структурно-фазовое состояние, что лежит в основе регулирования механических свойств покрытий на основе нитридов переходных металлов [1].

Для изучения механизма изменения физико-механических свойств сформированных покрытий и модифицированных слоев необходимо изучение связи между тонкой структурой, упрочнением, трибологическими характеристиками, и морфологией поверхности.

Материалы и методы эксперимента

Объектом изучения были выбраны покрытия толщиной 4...10 мкм на основе тройных систем Ti-Zr-N, Ti-Mo-N и Zr-Mo-N, свойства которых сопоставлялись с изученными свойствами двойных систем Ti-N, Zr-N и Mo-N [2]. Формирование тонкопленочных покрытий проводили на установке ВУ-2МБС с использованием одного (Ti, Zr, Mo) или двух катодов (Ti-Zr, Ti-Mo и Zr-Mo) с осаждение потоков плазмы в локальной области поверхности подложки (Ст45). Выбирались следующие токи электродугового разряда: Ti, Zr-катоды 80, 100, 110 А, Mo – катод 170, 180, 190, 200, 210 А; ускоряющее напряжение: 50, 100, 130, 150 В; давление азота в камере – $7 \cdot 10^{-5}$ – 10^{-3} мм.рт.ст. Время осаждения составляло 8...35 мин., что обеспечивало получение заданной толщины покрытия.

Для установления характера упрочнения покрытий Ti-Zr-N, Zr-Mo-N, Ti-Mo-N использовали метод микротвердости (микротвердомер «Microtest» с индентером Кнуппа).

Изучение структурно-фазового состояния осуществляли с использованием дифрактометра «Дрон-2» в кобальтовом K_{α} -излучении.

Трибологические характеристики нитридных покрытий исследовали при возрастном-поступательном движении на машине трения 77МТ-1. количественные характеристики износа – по отношению к изменению массы образца и индентера.

Для изучения морфологии и микрорельефа поверхности использовали атомно-силовую микроскопию (АСМ) марки NT-206 с возможностью трехмерного изображения, анализом профилей сечения поверхности и гистограммами элементов рельефа. Анализ рельефа проводили контактным методом с использованием зонда серии CSG-100.

Результаты эксперимента

Результаты исследования упрочнения нитридных покрытий сложных систем (Ti-Zr-N, Zr-Mo-N, Ti-Mo-N) показывают экстремальную зависимость микротвердости H_k от структурно-фазового состава покрытий (табл.1). Во всем интервале концентраций компонентов в тройных нитридах твердость оказывается более высокой, чем у соответствующих двойных нитридов.

Механизм упрочнения может быть связан с изменением электронной структуры, образованием структур твердых растворов и соответствующим стехиометрическим составом нитридов.

Таблица 1
Влияние состава на структуру и упрочнение нитридов

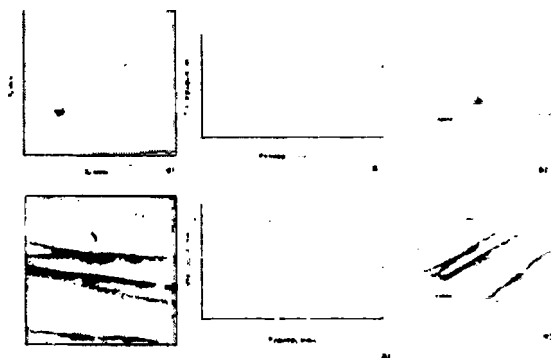
Система	Состав, мол. %			a, нм	H_k , ГПа
	TiN	ZrN	Mo ₂ N		
Ti-N	100	-	-	0,423	18,0
Zr-N	-	100	-	0,460	16,0
Mo-N	-	-	100	0,417	18,0
Ti-Zr-N	40	60	-	0,438	26,0
	60	40	-	0,444	40,0
	80	20	-	0,450	38,0
Ti-Mo-N	60	-	40	0,435	24,0
	40	-	60	0,428	22,0
	20	-	80	0,426	18,0
Zr-Mo-N	-	40	60	0,442	23,0

Анализ дифрактограмм показал наличие всех линий двойных и тройных нитридов, принадлежащих ГЦК-структуре типа B1, однако с некоторым угловым сдвигом.

Параметр кристаллической решетки а тройных нитридов (табл.1) показывает четкую связь с составом соединений и эта зависимость подчиняется закону Вегарда с незначительным положительным или отрицательным отклонением. Эти экспериментальные данные подтверждают формирование исследуемых систем в виде твердых растворов в широком диапазоне составов, что объясняется изоморфностью двойных нитридов и

соответствием параметров решетки правилу Юм-Розери. В общем виде можно считать, что нитриды тройных систем представляют собой твердые растворы типа $Ti_xZr_{1-x}N$, $Ti_xMo_{2(1-x)}N$ и $Zr_xMo_{2(1-x)}N$, где $0 < x < 1$, что соответствует работе [3].

Изучение микрорельефа поверхности после трибологических испытаний проводили с использованием АСМ. Обнаружено, что на ранних стадиях, а также при малых нагрузках, имеет место адгезионное изнашивание. На поздних стадиях и при нагрузках, превышающих предел упругости, покрытие разрушалось и происходил абразивный износ. Результаты АСМ износа покрытия Ti-Zr-N подтверждают механизм абразивно-адгезионного повреждения поверхности (рис. 1).



а – рельеф поверхности, б – профиль сечения вдоль оси X, в – трехмерное изображение рельефа поверхности исходного образца; г – рельеф поверхности, д – профиль сечения вдоль оси X, е – трехмерное изображение рельефа поверхности образца после испытания на износ

Рис. 1. Рельеф поверхности покрытия тройной системы Ti-Zr-N и картина его абразивно-адгезионного износа

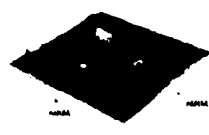
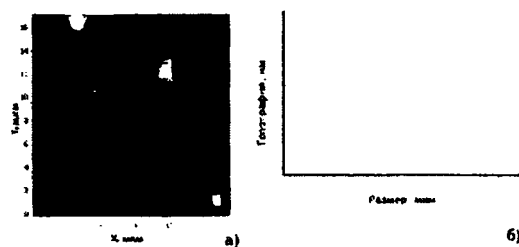
Покрытия, полученные осаждением из плазмы, обладают существенным недостатком – наличием пористости и капельной фазы, представляющей частицы материала катода. Возникновение этих областей связывается с параметрами электродугового разряда.

В покрытиях Ti-Mo-N, получаемых совместным осаждением плазменных пучков, при более высоких токах электродугового разряда на катодах, количество капельной фазы увеличивается с ростом тока электродугового разряда.

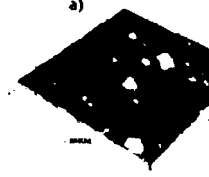
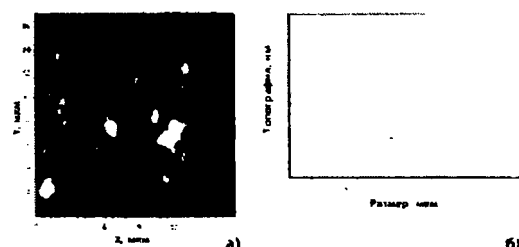
При соотношениях относительно низких токов электродуговых разрядов Mo-катода $I_{Mo}/I_{Ti}=170$ A / 120 A, что соответствует концентрации $C_{Mo}/C_{Ti}=60\%$ / 40 %, содержание капельной фазы невысокое, сама фаза мелкая (рис. 2).

При соотношениях высоких токов электродуговых разрядов Mo-катода $I_{Mo}/I_{Ti}=200$ A / 100 A, что соответствует концентрации $C_{Mo}/C_{Ti}=80/20\%$, содержание капельной фазы, состоящей в основном из металлического молибдена, значительное и (рис. 3).

Изучение топографии поверхности покрытия нитрида тройной системы Ti-Zr-N с использованием АСМ включало общий вид поверхности, профиль сечения вдоль оси X (рис. 4), а также трехмерное изображение рельефа поверхности и гистограмму элементов рельефа (рис. 5).



а – рельеф поверхности, б – профиль сечения вдоль оси X, в – трехмерное изображение рельефа
Рис. 2. Рельеф поверхности покрытия тройной системы Ti-Mo-N при токах разряда $I_{Mo}/I_{Ti}=170$ A / 120 A



а – рельеф поверхности, б – профиль сечения вдоль оси X, в – трехмерное изображение рельефа
Рис. 3. Рельеф поверхности покрытия тройной системы Ti-Mo-N при токах разряда $I_{Mo}/I_{Ti}=200$ A / 100 A

Из рисунка 4 следует, что поверхность характеризуется микрорельефом с содержанием ограниченного количества капельной фазы (пик размером ~250 нм) и мелкозеренной структурой с размером зерен 2...4 мкм, относящейся к типу ячеистых структур, что более наглядно представлено на трехмерном изображении рельефа поверхности (рис. 5-а).



Рисунок 4 – Топография поверхности покрытия нитрида Ti-Zr-N, содержащего $C_{Ti}/C_{Zr}=50$ ат.%/50 ат.%

Машинная обработка в процессе изучения рельефа зондовым методом также указывает на незначительную долю капельной фазы и изотропное распределение элементов рельефа, основными из которых являются зерна с малой сферической поверхностью, не превышающие 50–80 нм глубиной.

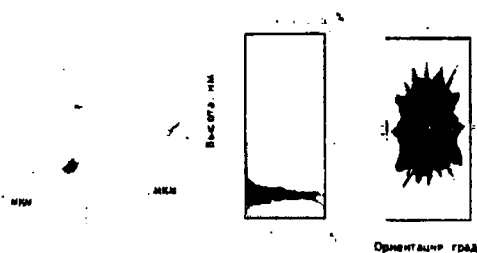
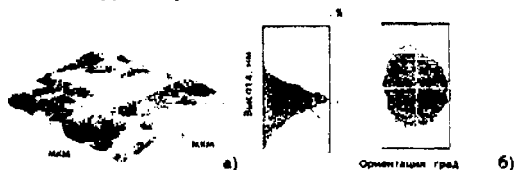


Рис. 5 – Трехмерный рельеф поверхности нитрида Ti-Zr-N ($C_{Ti}/C_{Zr}=50/50$ ат.%) и его характеристики

Поверхность нитридного покрытия тройной системы Zr-Mo-N (рис.6) следует отнести к ячеистой структуре, глубиной 40–100 нм.



а – трехмерное изображение поверхности; б – гистограмма распределения элементов структуры
Рис. 6. Рельеф поверхности нитридного покрытия тройной системы Zr-Mo-N

Капельная фаза здесь имеет размеры от десятка нанометров и выше.

Ранее в покрытиях систем Ti-Mo-N и Zr-Mo-N на основании рентгеноспектральных и металлографических исследований была обнаружена слоистая структура, что объяснялось неустойчивостью горения дуговых разрядов Ti, Zr и Mo – катодов [2]. Механизм образования ячеистых структур высказан в работе [3] с использованием кинетических подходов, согласно которым предполагается образование в непосредственной близости от поверхности раздела расплав-твердая

фаза зоны концентрационного переохлаждения расплава.

Тогда можно считать, что основными характеристиками формирования ячеистой структуры являются концентрационное переохлаждение расплава, температурный градиент G , концентрация примеси Cs. На практике скорости роста кристаллов колеблется в диапазоне $10^6 \dots 10^4$ м/с, и для растущих кристаллов, уже содержащих больше 0,5 ат.% примеси, как правило, будет существовать зона концентрационного переохлаждения, а следовательно, вероятность образования ячеистой структуры весьма высока.

Заключение

Выполненные исследования микротвердости композиционных нитридных покрытий Ti-Zr-N, Zr-Mo-N, Ti-Mo-N показывают экстремальную зависимость микротвердости H_k от структурно-фазового состава покрытий.

Результаты АСМ износа покрытия Ti-Zr-N подтверждают механизм абразивно-адгезионного повреждения поверхности,

Количество и характер распределения капельной фазы в композиционных покрытиях, получаемых совместным осаждением плазменных пучков, определяется величинами токов электродугового разряда на катодах и их соотношениями.

Поверхность покрытий тройных систем Zr-Mo-N и Ti-Zr-N следует отнести к типу ячеистых структур.

Список литературы

1. Гольцев М.В. // Сварка и родственные технологии. – 2006. – 8. – С. 78–80
2. Гольцев В.П., Чаевский В.В. // Вакуумная техника и технология. – 1991. – т.1. – 2. – С.30–31.
3. Гольцев М. В. , Гусакова С. В. // Материалы, технологии, инструменты. – 2007. – Т. 12. – 2. – С. 36–40.

MORPHOLOGY OF THE SURFACE AND PHYSICOMECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITE COATINGS OF Ti, Zr AND Mo NITRIDES

M.V. Goltsev¹, V.P. Goltsev², L.V. Baran², O.E. Ahramovich¹

¹Belarusian State Medical University, Dzerzynsky Ave., 83, Minsk, 220116, Belarus, tel. (017)2719629, e-mail: mgoltsev@mail.ru

² Belarusian State University, Nezavisimosti Ave., 4, Minsk, 220050, Belarus, tel. (017)2095134

The morphology of a surface and hardening of composite nitride coatings Ti-Zr-N, Zr-Mo-N, Ti-Mo-N have been investigated using methods of X-ray structure analysis and atomic-power microscopy, as well as microhardness tests. The cellular structure is found out in coatings of threefold systems Zr-Mo-N and Ti-Zr-N.

ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННОГО НИТРИДНОГО ПОКРЫТИЯ

Л.В. Жилко¹⁾, Д.П. Русальский¹⁾, М. Опеляк²⁾

¹⁾ Белорусский государственный университет, 220030 Минск, пр Независимости 4, Беларусь
тел. 8 (017) 2095512, e-mail: rusalsky@bsu.by

²⁾ Люблинский технический университет, Люблин, (Польша)

Проведено химико-термическое сульфационирование твердого сплава Т15К6 и твердого сплава Т15К6 с покрытием нитрида молибдена в порошке тиокарбамида при 120°C. Исходные и обработанные образцы были исследованы методами СЭМ, РЭДА, РСА, а также была измерена их микротвердость. Обнаружено проникновение серы, углерода и, возможно, азота на глубину до 1 мкм. Формирование дополнительных фаз в результате сульфационирования обнаружено не было. Также было выявлено снижение микротвердости образцов после сульфационирования. Обсуждаются возможные причины полученных результатов.

Введение

Покрытия на основе нитридов переходных металлов являются эффективным средством для защиты поверхности материала от износа и коррозии. Одним из методов синтеза таких покрытий является метод катодного вакуумно-дугового осаждения (КВДО). При помощи КВДО осаждаются покрытия толщиной до нескольких десятков микрон с высокой твердостью (до 50 ГПа), износо- и коррозионной стойкостью. К недостаткам метода КВДО следует отнести неполное связывание в нитриды некоторых металлов, в частности молибдена, которые остаются в покрытии в несвязанном состоянии (в том числе в виде капельной фазы), ухудшая его свойства. В данной работе была поставлена цель при помощи последующей обработки покрытия на основе нитрида молибдена попытаться связать находящийся в нем свободный молибден в дополнительные фазы. В качестве такой дополнительной обработки было выбрана химико-термическая обработка (ХТО) – одновременное насыщение материала азотом, углеродом и серой (сульфационирование). При соединении свободного молибдена с этими элементами возможно формирование упрочняющих фаз, которые могут положительно повлиять на свойства покрытия.

Методика эксперимента

В качестве объекта исследований были выбраны образцы твердого сплава Т15К6. Осаждение нитридного покрытия осуществлялось методом КВДО при следующих условиях: ток дуги катода молибдена – 180 А, давление азота в камере 10^{-1} Па, напряжение смещения 120 В, время осаждения 10 мин. ХТО образцов (сульфационирование) проводилось путем их выдержки в течение 6 часов при температуре 120°C в порошке тиокарбамида (или тиомочевины, $\text{NH}_2\text{-CS-NH}_2$).

Исходный и обработанные образцы были исследованы при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновского энергодисперсионного анализа (РЭДА), рентгеноструктурного анализа (РСА), а также была измерена их микротвердость по методу Виккерса (HV).

Результаты и их обсуждение

Сульфационирование с использованием тиокарбамида является известным методом ХТО, но

в основном для сплавов на основе железа [1]. При температурах до 180°C происходит их диффузионное насыщение одновременно углеродом, азотом и серой. Такая обработка твердых сплавов также представляется перспективной, так как спеченные твердые сплавы характеризуются большой степенью пористости [2], и существует возможность эффективной диффузии внедряемых элементов именно через эти поры.

Микроструктура поверхности образца Т15К6 после ХТО (вставка на рис. 1) представляет собой смесь частиц карбидов вольфрама (WC) и титана (TiC), скрепленных кобальтовой связкой, что соответствует литературным данным для сплава Т15К6 [2]. Из рис. 1 видно, что в образце также присутствует сера, в основном в областях между частицами карбидов. По результатам РЭДА ее концентрация в поверхностном слое (~ 3 мкм при РЭДА) составляет порядка 3 ат.%. Сера была внедрена в образец при ХТО с использованием тиокарбамида. В состав тиокарбамида помимо серы также входит азот и углерод, которые также должны проникать в обрабатываемый материал при ХТО. Однако ввиду того, что линия характеристического излучения азота при РЭДА совпадает с титаном, а углерод присутствует в твердом сплаве изначально, выделить эти внедренные при ХТО элементы не представляется возможным.

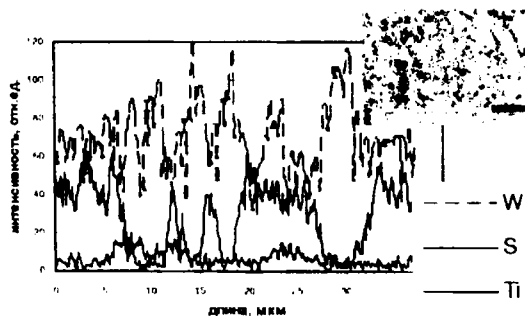


Рис. 1 – Интенсивность характеристического рентгеновского излучения элементов (W, S, Ti) образца сплава Т15К6 после ХТО при сканировании вдоль линии по поверхности (изображена на вставке).

На рис. 2 представлены распределение углерода и серы, полученные методом РЭДА, при сканировании вдоль линии по поперечному шли-

фу образца сплава Т15К6 после ХТО (СЭМ-фотография шлифа на вставке на рис.2). По этому графику можно судить о распределении элементов по глубине образца. Видно, что распределения серы и углерода подобны. Вблизи поверхности образца наблюдается область с повышенным содержанием серы и углерода, т.е. обнаруженный углерод является не только исходным углеродом карбидов твердого сплава, но также и внедренным при ХТО. Таким образом, в результате ХТО сплава Т15К6 происходит образование поверхностного слоя толщиной порядка 1 мкм, насыщенного серой, углеродом и, возможно, азотом.

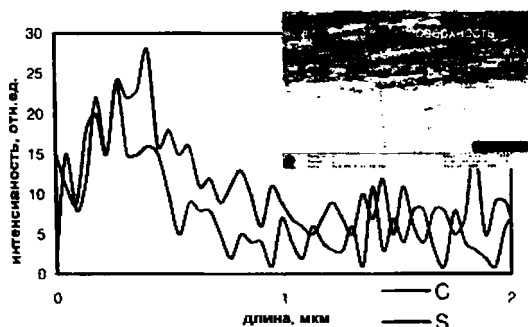


Рис.2 – Интенсивность характеристического рентгеновского излучения элементов (C, S) образца сплава Т15К6 после ХТО при сканировании вдоль линии по поверхности поперечного шлифа (изображена на вставке).

Исследование поверхности (рис.3) и поперечного шлифа (вставка на рис.4) образца сплава Т15К6 с покрытием Mo-N после ХТО показало, что сформированное покрытие толщиной ~4мкм является поликристаллическим со средним размером зерна ~7 мкм и содержит небольшое количество капельной фазы. Исследование распределения элементов по глубине образца выявило наличие углерода внутри покрытия, вероятно вследствие ХТО. Исследование распределения серы провести затруднительно, так как методом РЭДА невозможно сигналы серы и молибдена.

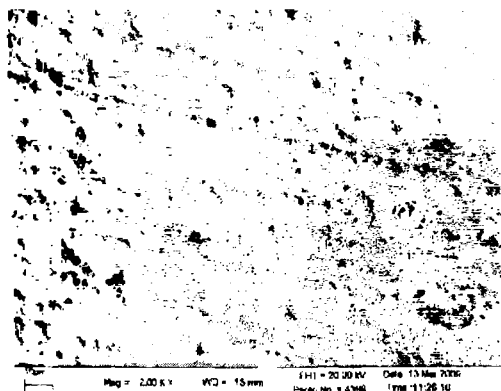


Рис.3 – СЭМ-фотография поверхности образца сплава Т15К6 с покрытием Mo-N после ХТО

Результаты PCA исследований фазового состава исходного и обработанных образцов представлен в таблице 1. Видно, что ХТО не привела к изменению фазового состава сплава Т15К6 – TiC, WC, Co. Фазовый состав образца с покрыти-

ем после ХТО также соответствует известным литературным данным для покрытия на основе нитрида молибдена – нитрид молибдена Mo₂N и несвязанный Mo.

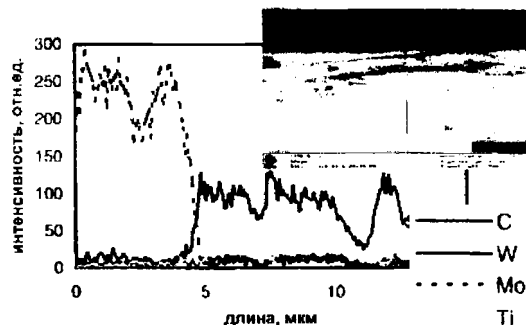


Рис.4 – Интенсивность характеристического рентгеновского излучения элементов (C, W, Mo, Ti) образца сплава Т15К6 с покрытием Mo-N после ХТО при сканировании вдоль линии по поверхности поперечного шлифа (изображена на вставке).

Образования дополнительных фаз выявлено не было, либо их содержание настолько мало, что методом PCA обнаружить их невозможно. Как было показано, при ХТО происходит насыщение неметаллическими элементами, однако, видимо, температура при насыщении (~ 120 °С) является недостаточной для образования дополнительных фаз с участием молибдена и внедренных элементов, и для их синтеза необходимо провести дополнительный нагрев до более высоких температур.

Таблица 1 – Фазовый состав образцов

Образец	Фазовый состав
Т15К6	TiC, WC, Co
Т15К6+ХТО	TiC, WC, Co
Т15К6\Mo-N +ХТО	TiC, WC, Mo ₂ N, Mo

Также для объяснения полученных результатов необходимо учесть следующий факт. В результате исследования микротвердости образцов (Таблица 2) было обнаружено, что ХТО приводит к снижению микротвердости с соответствующим увеличением глубины индентирования. Связано это, возможно, с тем, что в процессе ХТО помимо диффузии элементов вглубь образца на его поверхности образуется мягкий слой из продуктов разложения тиокарбамида (NH₂-CS-NH₂) – кластеров -C-S-N-. Присутствие этого слоя с малой твердостью приводит к увеличению глубины индентирования и, как следствие, к уменьшению микротвердости.

Таблица 2 – Микротвердость и соответствующая глубина индентирования образцов

Образец	HV, ГПа	Глубина индентирования, мкм
Т15К6 (исх.)	13,6 ± 1,6	1,57 ± 0,09
Т15К6 + ХТО	6,3 ± 0,6	2,3 ± 0,1
Т15К6\Mo-N	12,5 ± 1,0	1,64 ± 0,07
Т15К6\Mo-N + ХТО	10,7 ± 0,8	1,77 ± 0,07

Заключение

При помощи химико-термического сульфидирования в порошке тиокарбамида при 120°C проведена обработка твердого сплава Т15К6 и твердого сплава Т15К6 с покрытием нитрида молибдена. Обнаружено проникновение серы, углерода и, возможно, азота на глубину до 1 мкм. Формирование дополнительных фаз в результате сульфидирования обнаружено не было, что связано, вероятно, с недостаточной для фазообразования температурой. Снижение микротвер-

дости образцов после сульфидирования, вероятно, свидетельствует об образовании на поверхности мягкого слоя из продуктов разложения тиокарбамида – кластеров -C-S-N-.

Список литературы

1. Поплов Л.Я. Советы заводскому технологу. Справочное пособие. - Л.: Лениздат, 1975. - 264 с.
2. Геллер Ю.А. Инструментальные стали. – М: Металлургия, 1983. – 482 с.

CHEMICOTHERMAL TREATMENT OF VACUUM-PLASMA NITRIDE COATING

L.V. Zhilko¹⁾, D.P. Rusalsky¹⁾, M. Opelyak²⁾

¹⁾ *Belarusian state university, 220030 Minsk, pr. Nezavisimosti 4, Belarus*

phone: 8 (017) 2095512, e-mail: rusalsky@bsu.by

²⁾ *Lublin University of Technology, Lublin, Poland*

Chemicothermal sulfocyanidation of T15K6 grade alloy and T15K6 alloy with molybdenum nitride coating in thiocarbamide powder at 120°C was carried out. The original and treated samples were studied by SEM, XEDA, XRD, and their hardness was measured. The penetration of sulfur, carbon and likely nitrogen up to 1µm in depth is revealed. No additional phase formation as well as microhardness decrease in the result of sulfocyanidation is found. The possible reasons of obtained results are discussed.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СЛОИСТОЙ СИСТЕМЕ Sn–Zr–Fe ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

А.К. Жубаев

Актюбинский государственный педагогический институт, Актюбе 030000, Казахстан

E-mail: mosslab.kz@km.ru

Методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn исследованы слоистые системы Sn(4 мкм)-Zr(2 мкм)-Fe(10 мкм), полученные методом ионно-плазменного осаждения и подвергнутые изохронным термическим отжигам. Выявлена последовательность фазовых превращений, установлено образование цирконидов железа и твердого раствора $\alpha\text{-Fe}(\text{Sn,Zr})$.

Введение

Разработка методов получения защитного покрытия, стабильного к воздействию температуры [1], представляет собой важную задачу с точки зрения практического применения таких покрытий в условиях повышенной температуры. В связи с этим необходимо иметь правильное представление о физических процессах, происходящих на границе между нанесенным слоем и подложкой.

Эффект Мессбауэра представляет собой ядерный метод, который широко используется в исследовании конденсированных сред. Исследуя изменение локальных характеристик вещества в зависимости от внешних воздействий на исследуемый объект, можно получить качественную и количественную информацию о фазовых и структурных превращениях, происходящих в исследуемом веществе. В настоящей работе представлены результаты исследований фазовых превращений в слоистых системах Sn–Zr–Fe после изохронных термических отжигов.

Экспериментальные методы

При получении слоистых систем было использовано железо (99,8 ат. % Fe), цирконий (99,9 ат. %) и олово (99,95 ат. %). На фольги армо-железа методом ионно-плазменного осаждения наносилось циркониевое покрытие толщиной 2 мкм и Sn-покрытие толщиной 4 мкм. Последовательные 5 часовые изохронные термические отжиги трехслойной системы Sn(4 мкм)-Zr(2 мкм)-Fe(10 мкм) в вакууме осуществлялись при температурах 550-900°C.

Мессбауэровские исследования с регистрацией γ -квантов в геометрии "на прохождение" (МС) были выполнены на спектрометре MS1104ME при комнатной температуре. Источниками γ -квантов служили $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ активностью ~5 мКи и $^{119\text{m}}\text{Sn}(\text{BaSnO}_3)$ активностью ~1 мКи. Калибровка спектрометра осуществлялась с помощью эталонных образцов $\alpha\text{-Fe}$ и BaSnO_3 . Обработка экспериментальных спектров выполнена методом восстановления функций распределения сверхтонких параметров и методом модельной расшивки [2].

Результаты и обсуждение

На рис.1 представлены характерные мессбауэровские спектры ядер ^{119}Sn , полученные после последовательных изохронных термических отжигов исследуемой слоистой системы. Видно, что после каждого отжига происходят заметные из-

менения в спектре. Сравнительный анализ полученных при модельной расшивке спектров значений сверхтонких параметров с имеющимися литературными данными [2+5] позволил нам идентифицировать парциальные мессбауэровские спектры и проследить направленность фазовых превращений.

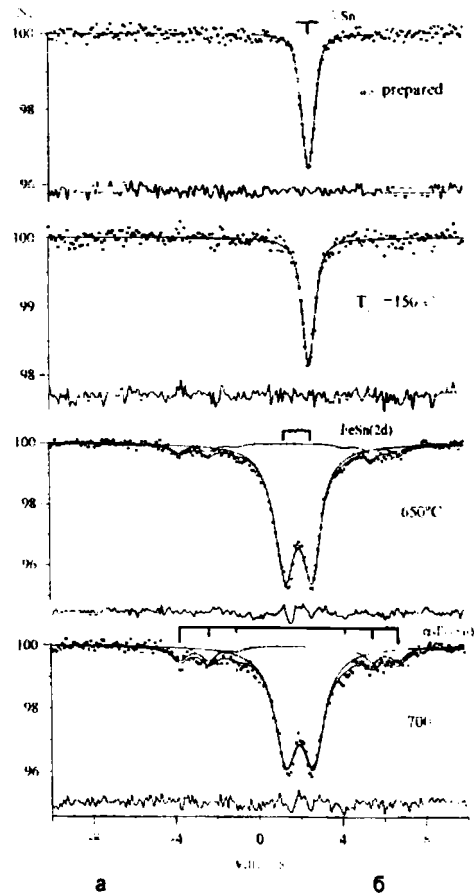


Рис. 1. МС-спектры на ядрах ^{119}Sn для парциальных спектров в слоистой системе Sn(4 мкм)-Zr(2 мкм)-Fe(10 мкм) после изохронных термических отжигов при различных температурах в течение 5 ч

Спектр, полученный сразу после напыления образца (рис.1), представляет собой одиночную линию со сдвигом $\delta \approx 2,5 \text{ мм/с}$, что соответствует спектру поглощения ядер ^{119}Sn в $\beta\text{-Sn}$ (см., например, [3]). После отжига в течение 5 ч при 650°C спектр состоит уже из совокупности двух парциальных спектров – дублета и зеемановского секстета. Значения сверхтонких параметров для

дублета (квадрупольное смещение компонент спектра $\epsilon = 0,82 \pm 0,02$ мм/с и сдвиг $\delta = 2,09 \pm 0,02$ мм/с) и секстета хорошо согласуются с данными, полученными в работах [6,7], в которых исследовался интерметаллид FeSn и твердый раствор олова в железе α -Fe(Sn). Поэтому можно утверждать, что в исследованной системе после отжига при 650°C наблюдается интерметаллид FeSn и твердый раствор. В дальнейшем, происходит распад фазы FeSn и образование α -Fe(Sn) (рис.2).

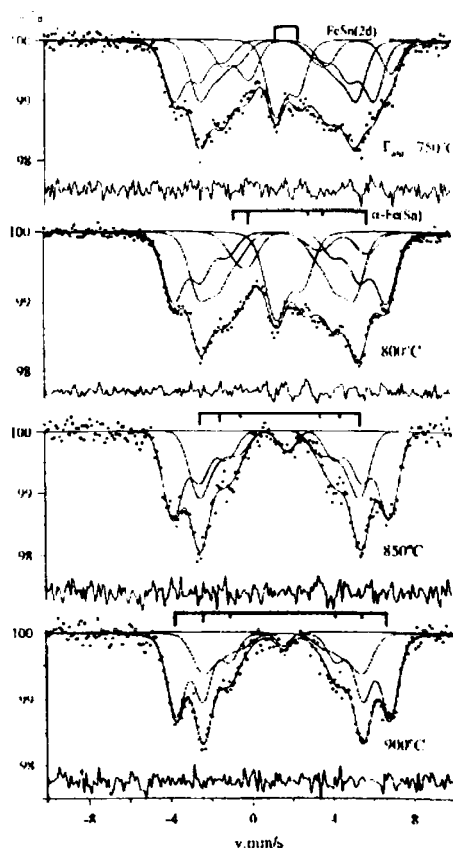


Рис. 2. МС-спектры на ядрах ^{119}Sn для парциальных спектров в слоистой системе Sn(4 мкм)-Zr(2 мкм)-Fe(10 мкм) после изохронных термических отжигов при различных температурах в течение 5 ч

Таким образом, последовательность фазовых превращений в температурном интервале отжигов 150-900°C определяется температурой последовательного термического отжига и в соответствии с локальной концентрацией атомов Sn имеет следующую направленность: β -Sn \rightarrow FeSn \rightarrow α -Fe(Sn).

На рис.3 представлены характерные мессбауэровские спектры слоистой системы Sn-Zr-Fe, подвергнутой термическим отжигам при различных температурах.

Экспериментальный спектр трехслойной системы в исходном состоянии представляет собой зеемановский секстет, внешний вид которого не претерпевает изменений при термических отжиге вплоть до температуры 650°C. Термический отжиг при 650°C приводит к появлению, кроме дополнительных линий магнитоупорядоченной фазы со значительно меньшими полями, уширенной линии в центре спектра и уширению ли-

ний секстета α -Fe. С увеличением температуры отжига до 900°C в экспериментальном спектре не происходит значительных изменений (рис.4).

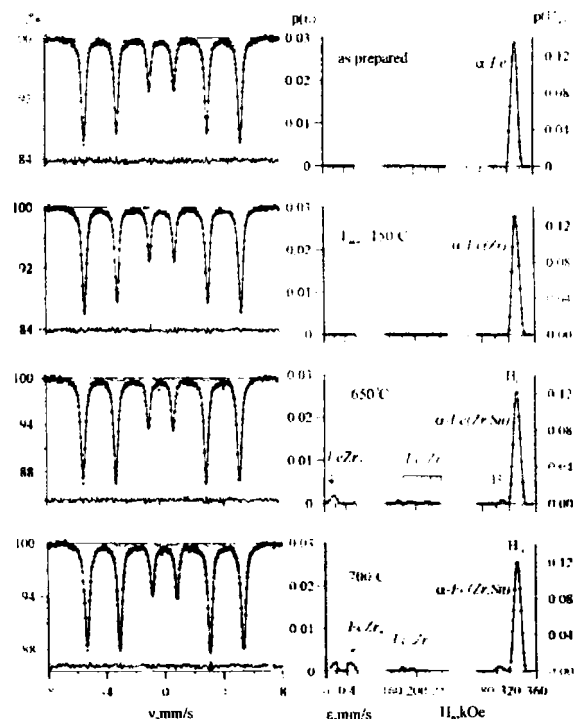


Рис. 3. МС-спектры на ядрах ^{57}Fe и результат восстановления функций распределения сверхтонких параметров для парциальных спектров в слоистой системе Sn(4 мкм)-Zr(2 мкм)-Fe(10 мкм) после изохронных термических отжигов при различных температурах в течение 5 ч

Были восстановлены три функции распределения сверхтонких параметров: одна функция распределения квадрупольного смещения $\rho(\epsilon)$ – для парамагнитных фаз и две – сверхтонкого поля $\rho(H_n)$ в интервале полей, характерных для интерметаллидов ($155 \text{ кЭ} \leq H_n \leq 250 \text{ кЭ}$) и α -Fe ($280 \text{ кЭ} < H_n \leq 355 \text{ кЭ}$), соответственно. Из рис.3 видно, что восстановленная функция распределения $\rho(H_n)$ имеет локальный максимум $\sim 330 \text{ кЭ}$ от α -Fe. После отжига при 650°C распределение квадрупольного смещения $\rho(\epsilon)$ имеет локальный максимум $\epsilon = 0,18 \pm 0,04$ мм/с. Увеличение температуры отжига приводит вначале к появлению второго максимума $\epsilon = 0,39 \pm 0,04$ мм/с при 800°C, а затем – к исчезновению первого. При этом у второго локального максимума ϵ возрастает до $0,47 \pm 0,03$ мм/с.

Сравнение с данными работ [8, 9], показывающее удовлетворительное согласие, позволяет говорить об образовании парамагнитных фаз FeZr₂ и FeZr₃ с примесью олова, соответственно.

Функция распределения полей в интервале $155 \text{ кЭ} \leq H_n \leq 250 \text{ кЭ}$, восстановленная для слоистой системы после отжига при 650°C, имеет несколько локальных максимумов. Они были нами отнесены к интерметаллидным фазам Fe₃Zr и Fe₂Zr. При повышении температуры отжига в образце присутствует фаза Fe₂Zr.

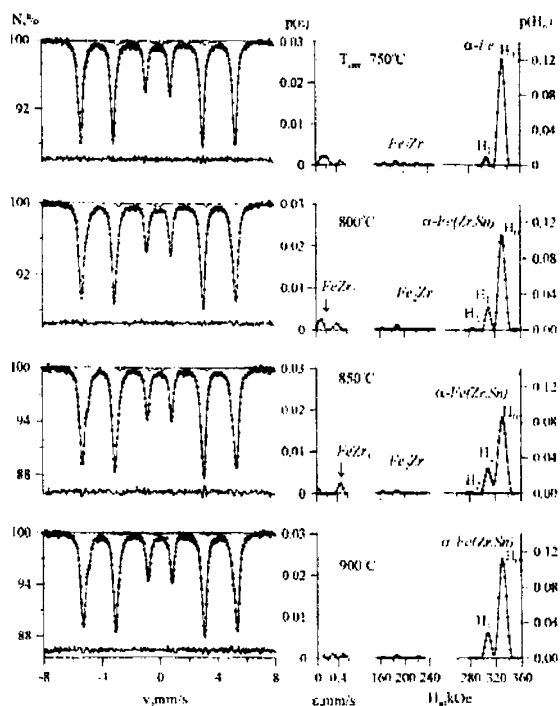


Рис. 4. МС-спектры на ядрах ^{57}Fe и результат восстановления функций распределения сверхтонких параметров для парциальных спектров в слоистой системе Sn(4 мкм)–Zr(2 мкм)–Fe(10 мкм) после изохронных термических отжигов при различных температурах в течение 5 ч.

Динамика изменения функции распределения сверхтонких полей $\rho(H_n)$ в интервале $280 \text{ кЭ} < H_n \leq 355 \text{ кЭ}$ показывает, что вначале имеет

место незначительное растворение атомов Zr в матрице $\alpha\text{-Fe}$, с повышением температуры происходит растворение атомов Sn с образованием $\alpha\text{-Fe}(\text{Sn},\text{Zr})$.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований слоистой системы Sn-Zr-Fe выявлена последовательность фазовых превращений, установлено образование цирконидов железа и твердого раствора $\alpha\text{-Fe}(\text{Sn},\text{Zr})$.

Список литературы

1. Кадыржанов К.К., Туркбаев Т.Э., Удовский А.Л. Физические основы ионных технологий создания стабильных многослойных металлических материалов. – Алматы, 2001. – 316 с.
2. Русаков В.С. Мёссбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. – Алматы, 2000. – 431 с.
3. Суздальев И.П., Ген М.Я. и др., ЖЭТФ. – 1966. – Т.15. – Вып.1(7). – С.118.
4. Le Caer G., Malaman B. et al, J. Phys. F: Met. Phys. – 1985. – V.15. – P.1813.
5. Николаев В.И., Щербина Ю.И., Карчевский А.И. ЖЭТФ. – 1963. – Т.44. – С.775.
6. Kulshreshtha S.K. and Raj P. // J. Phys. F: Met Phys. – 1981. – V.11. – P.281.
7. Ichiba S. et al, Bull. Chem. Soc. Japan. – 1968. – V.41. – P.2791.
8. Ghafari M. et al, Nucl. Instr. Meth. – 1982. – vol.199. – p.197.
9. Дехтяр И.Я. и др., Металлофизика. – 1984. – т.6. – №6 – с.100

PHASE FORMATION IN SN-ZR-FE LAMELLAR SYSTEM UNDER THERMAL TREATMENT

A.K. Zhubaev

Aktobe State Pedagogical Institute, Aktobe 030000, Kazakhstan

E-mail: mosslab.kz@km.ru

Sn(4 μm)- Zr(2 μm)-Fe(10 μm) lamellar systems, obtained by magnetron sputtering and subjected to isochronous thermal annealing, has been studied by the means of ^{57}Fe and ^{119}Sn Mossbauer spectroscopy. The succession of phase transformations of forming phases was determined. It was shown that the Zirconium-containing intermetallics of Iron and $\alpha\text{-Fe}(\text{Sn},\text{Zr})$ solid solution are formed.

СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ СИСТЕМЕ Si-Fe-Si ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ОТЖИГЕ

С.В. Канныкин¹⁾, С.Б. Куцев¹⁾, А.Н. Малышко²⁾, А.М. Чапланов²⁾, Е.Н. Щербакова²⁾

¹⁾ Воронежский государственный технический университет,

Московский проспект, 14, г. Воронеж, РФ

²⁾ Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси,

ул. Купревича, 10, г. Минск, Беларусь, тел +375 17 263 64 72, e-mail ens@tut.by

В настоящей работе методами электронографии и с использованием рентгеноспектральных измерений с дисперсией по энергии проведены исследования элементного состава, структуры и фазового состава систем кремний-железо-кремний с соотношениями толщины слоев 50нм-30нм-50нм и 50нм-55нм-50нм при импульсном отжиге. Определены основные закономерности структурных и фазовых превращений, происходящих в данных системах при импульсном отжиге в зависимости от плотности энергии в пределах 100-300 Дж/см². Установлены оптимальные режимы импульсного облучения для формирования на кремнии тонких пленок силицида железа FeSi и дисилицида FeSi₂ β-модификации.

Введение

В настоящее время разработан ряд методов «быстрого» отжига тонких пленок, использующих некогерентное излучение (фотонный отжиг), когерентное излучение (лазерный отжиг), а также электронные и ионные пучки. Импульсный отжиг представляет собой способ термической обработки материалов путём кратковременного (импульсного) воздействия на них оптическим излучением либо электронным или ионным пучком. Продолжительность теплового воздействия при импульсном отжиге составляет от нескольких наносекунд до нескольких секунд при плотности энергии от 0,1 до 100 Дж/см², при этом температура нагреваемых участков может достигать 800—1800 К.

В данной работе импульсный отжиг используется с целью формирования на основе тонкопленочной системы Si-Fe-Si пленок силицидов железа на кремниевой подложке. Силициды переходных металлов являются перспективными для разработки соединений и композиционных материалов, характеризующихся U-образной полтермой удельного сопротивления [1]. Для них характерно наличие температуры T_c, при которой величина ρ приобретает минимальное значение, а температурный коэффициент сопротивления (ТКС) меняет свой знак с отрицательного на положительный. В частности, в работе [2] было показано, что нулевой ТКС формируется в двухфазной системе, представляющей матрицу из металла FeSi, в которой содержатся включения полупроводника дисилицида железа β-FeSi₂. Магнитомягкие сплавы силицида железа FeSi с содержанием кремния до 10 ат.% находят широкое применение благодаря высоким значениям магнитной проницаемости и намагниченности насыщения [3]. Высокотемпературная α-модификация дисилицида железа α-FeSi₂ с орторомбической структурой обладает низким удельным сопротивлением менее чем 2,5·10⁻⁴ Ом·см, и может находить применение в микроэлектронике в качестве межсоединений в схемах, использующих β-FeSi₂ [4].

Методика эксперимента

Импульсный отжиг производился на установке УОЛ.П-1, нагрев образцов в рабочей камере осу-

ществлялся излучением 3-х газоразрядных ксеноновых ламп ИНП 16/250. В состав установки входят 3 блока питания ламп ИНП 16/250, блок управления, кварцевый облучатель, модернизированная камера для отжига кремниевых пластин в вакууме при P_{отж} = 3·10⁻³ Па, блок контактов. Для обеспечения воспроизводимости технологических результатов на установке предусмотрено автоматическое поддержание заданного уровня энергетической экспозиции на обрабатываемой пластине независимо от колебания напряжения питающей сети и изменения параметров ламп за счет введения обратной связи по излучению ламп. Ксеноновые лампы, размещенные внутри реактора, вставлены в кварцевые трубки, наружная поверхность которых покрыта диффузионным отражающим покрытием. Наружная поверхность кварцевого реактора также покрыта диффузионным отражающим покрытием, практически не изменяющимся во всем спектральном диапазоне излучения ксеноновых ламп с коэффициентом отражения 0,9.

Тонкопленочная система Si-Fe-Si была сформирована на кремниевой подложке методом электронно-лучевого осаждения. Верхний слой кремния необходим для предотвращения окисления железа. Состав осажденной композиции рассчитывался по формуле:

$$r_{Fe} = \frac{r_{Fe} d_{Fe} A_{Si}}{r_{Si} d_{Si} A_{Fe} + r_{Fe} d_{Fe} A_{Si}}$$

где r_{Fe} и r_{Si} – плотность железа и кремния, A_{Fe} и A_{Si} – атомный вес железа и кремния, d_{Fe} и d_{Si} – толщина осажденной пленки железа и кремния.

Таким образом, соотношение толщин слоев в многослойной композиции Si-Fe-Si, оптимальное для формирования дисилицида железа FeSi₂, составляло 50 нм - 30 нм - 50 нм. Для формирования силицида железа FeSi были подготовлены образцы аналогичной трехслойной композиции с соотношением толщин 50нм - 55нм - 50нм. Импульсный отжиг осуществлялся при 5 режимах, значения длительности импульса и соответствующие им плотности энергии приведены в таблице 1.

Исследования структурных и фазовых превращений, происходящих в тонкопленочной системе Si-Fe-Si при импульсном отжиге, проводи-

лись на электронографе ЭМР-102 методом на отражение. Для расшифровки электронограмм использовали базу данных of the International Centre for Diffraction Data. Исследования элементного состава и морфологии проводились с помощью системы энергодисперсионного (EDS) микроанализа для сканирующих микроскопов, установленной на микроскопе SEM 515. В состав системы входят Si(Li) детектор со сверхультратонким окном, охлаждаемый жидким азотом, компьютер и пакет программного обеспечения Genesis SEM Quant ZAF software, использующий матрицу ZAF коррекции при осуществлении качественного и количественного анализа. Величина ускоряющего напряжения в процессе проведения исследований составляла 6,4 кВ, что обеспечивало определение элементного состава композиции по всей глубине.

Таблица 1 – Режимы импульсного отжига

№ п.п.	1	2	3	4	5
Длительность импульса, с	0,7	1,1	1,4	1,8	2,1
Плотность энергии, Дж/см ²	100	150	200	250	300

Результаты и их обсуждение

Исследования, проведенные методами электронографии, показали, что осажденные пленки являются аморфными, на электронограммах присутствует характерное гало. Импульсный отжиг систем Si-Fe-Si с соотношением толщин 50нм-30нм-50нм при плотностях энергии 100-150 Дж/см² не приводит к изменению вида электронограмм, пленки остаются аморфными. По-видимому, данной энергии воздействия недостаточно для формирования силицидов железа. После импульсного отжига с плотностью энергии 200 – 250 Дж/см² на поверхности системы образуется поликристаллическая пленка, состоящая из дисилицида железа FeSi₂ (таблица 2). Увеличение плотности энергии до 300 Дж/см² приводит к формированию пленки оксида железа FeO, что вызвано взаимодействием с железом кислорода, содержащегося в композиции, и прорифундировавшего в систему Si-Fe-Si из оксида на поверхности кремния.

При отжиге трехслойной композиции с соотношением толщин 50нм-55нм-50нм наблюдаются похожие структурные превращения: импульсный отжиг при плотностях энергии 100-150 Дж/см² не приводит к изменению вида электронограмм, пленки остаются аморфными. Однако при увеличении плотности энергии отжига наблюдаются качественно иные фазовые превращения, что обусловлено большим процентным содержанием железа в системе. Из расчета электронограмм, полученных после обработки с плотностью энергии 200 Дж/см² следует, что при данном режиме образуется поликристаллическая пленка, состоящая из силицида железа, обедненного железом Fe₂Si и силицида FeSi с кубической структурой (таблица 2). Увеличение плотности энергии до 250-300 Дж/см² приводит к формированию моно-

фазной поликристаллической пленки силицида железа FeSi. При данных режимах термообработки происходит взаимная диффузия железа и кремния с последующим взаимодействием, в результате чего образуется силицид железа FeSi.

Таблица 2- Изменение фазового состава системы Si-Fe-Si при импульсной термообработке

Плотность энергии, Дж/см ²	200	250	300
Фазовый состав системы Si-Fe-Si (50нм-30нм-50нм)	FeSi ₂	FeSi ₂	FeO
Фазовый состав системы Si-Fe-Si (50нм-55нм-50нм)	Fe ₂ Si + FeSi	FeSi	FeSi

На рисунке 1 представлены рентгеновские спектры исходного образца Si-Fe-Si с соотношением толщин 50 нм-30нм-50нм.

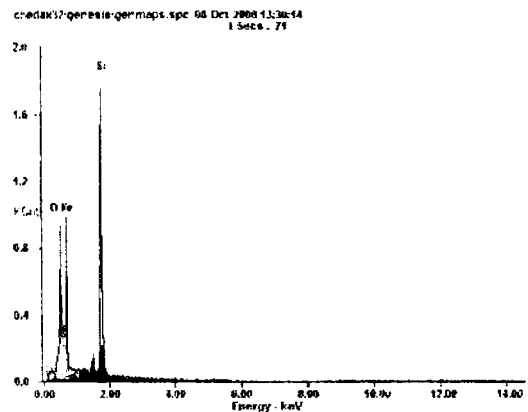


Рисунок 1 – Рентгеновские спектры исходного образца Si-Fe-Si с соотношением толщин 50 нм-30нм-50нм

Данные количественного анализа элементного состава приведены в таблице 3. Как видно из приведенной таблицы, атомное соотношение железо:кремний составляет примерно 1:2, что является оптимальным для формирования дисилицида железа. Кроме того, композиция содержит существенное количество кислорода, адсорбированного при осаждении тонкопленочной системы из остаточных газов, на кремниевой подложке присутствует слой оксида кремния SiO₂. Элементный состав системы при облучении остается практически неизменным, соотношение железо:кремний в системе соответствует содержанию данных элементов в FeSi₂ в пределах интервала гомогенности. Атомное содержание кислорода в системе близко к содержанию железа, данного соотношения достаточно для образования оксида железа FeO, о чем свидетельствуют данные электронографических исследований. Содержание кислорода в композиции достигает максимума при облучении образцов с плотностью энергии 300 Дж/см² (таблица 3). По-видимому, это является одной из причин формирования при данном режиме импульсного отжига пленки оксида железа.

Результаты энергодисперсионного микроанализа сведены в таблице 4. Атомное соотношение железо:кремний в исходной композиции близко к

1:1, что является оптимальным для формирования силицида железа FeSi. Как и в случае системы Si-Fe-Si с соотношением толщин 50нм-30нм-50нм элементный состав композиции при импульсной обработке остается практически неизменным. Кислород находится в растворенном состоянии, образования фаз оксидов железа исследования методами электронографии не зафиксировали. Это обусловлено, по-видимому, тем, что атомное содержание кислорода в системе Si-Fe-Si с толщиной слоя железа 55 нм существенно меньше, чем в образцах с соотношением толщин слоев 50 нм-30нм-50нм.

Таблица 3 – Данные количественного анализа образца Si-Fe-Si (50 нм-30нм-50нм) при импульсной термообработке с различной плотностью энергии

Эл-т	Плотность энергии облучения, Дж/см ²					
	0	100	150	200	250	300
O, Ат%	22,4	26,28	22,27	22,78	23,87	28,65
Fe, Ат%	23,33	22,13	29,02	29,58	28,68	23,37
Si, Ат%	54,27	51,59	48,71	47,64	47,45	47,98

Аналогичные исследования проводились для системы Si-Fe-Si с соотношением толщин 50нм-55нм-50нм. На рисунке 2 представлены рентгеновские спектры исходного образца.

Выводы

Таким образом, методом импульсного отжига в вакууме на основе многослойной системы Si-Fe-Si с соотношением толщин 50нм-55нм-50нм были сформированы тонкие пленки силицида железа FeSi при плотности энергии 250-300 Дж/см², на основе системы Si-Fe-Si с соотношением толщин 50нм-30нм-50нм при плотности энергии 200-250

Дж/см² были получены пленки дисилицида железа FeSi₂ β- модификации. С помощью системы энергодисперсионного микроанализа определены атомные соотношения железо:кремний в композиции. Результаты рентгеноспектральных измерений с дисперсией по энергии согласуются с данными, полученными с использованием электронографии.

c:\edax32\genesi\genmapr.spc 04-Окт-2006 15:01:12
LScan: 138

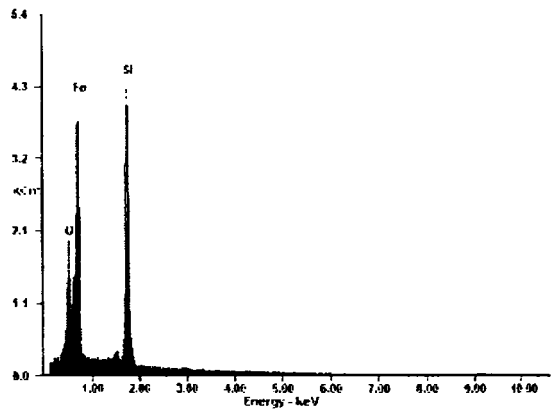


Рисунок 2 – Рентгеновские спектры исходного образца Si-Fe-Si (50 нм-55нм-50нм)

Таблица 4– Данные количественного анализа образца Si-Fe-Si (50 нм-55нм-50нм) при импульсном отжиге с различной плотностью энергии

Эл-т	Плотность энергии облучения, Дж/см ²					
	0	100	150	200	250	300
O, Ат%	15,99	15,93	16,35	17,01	16,28	14,25
Fe, Ат%	38,03	37,61	35,8	36,25	36,73	32,15
Si, Ат%	45,98	46,45	47,85	46,74	46,99	53,6

STRUCTURAL AND PHASE TRANSFORMATIONS IN Si-Fe-Si THIN FILM SYSTEMS BY IMPULSE ANNEALING

S. Kanykin¹, S. Kushev¹, A. Malyshko², A. Chaplanov², E. Shcherbakova²

¹VSTU, Moscow av., 14, Voronezh, Russia

²Physical-technical Institute of National academy of science of Belarus,
Kuprevicha Str., 10, Minsk, Belarus,

tel.+375 17 263 64 72, e-mail ens@tut.by

In this work by means of EDS-microanalysis (SEM 515, Genesis SEM Quant ZAF software) and electron diffractometry (EMR-102 electron diffractometer, database of the International Centre for Diffraction Data) element composition, regularity of structural and phase transformations in Si-Fe-Si 50 nm-30 nm-50 nm and Si-Fe-Si 50 nm-55 nm-50 nm thin film systems by impulse annealing depending on energy density of irradiation were investigated.

Thin film system Si-Fe-Si were deposited on a silicon substrate by a method of electron-beam deposition. The top layer of silicon necessary for prevention of oxidation of iron. Pulsed annealing by the incoherent light of xenon lamps used UOL.P-1 beam-processing setup. The emitting elements of the setup are three INP-16/250 xenon gas-discharge lamps opening in the pulsed mode. A pulse duration was 0,7; 1,1; 1,4; 1,8 and 2,1 second that corresponds to energy density 100, 150, 200, 250 and 300 J/cm².

Optimum conditions of impulse annealing for formation FeSi and β-FeSi₂ were determined:

For formation FeSi thin film on silicon substrate - initial system Si-Fe-Si (50 nm-55 nm-50 nm), energy density 250-300J/cm².

For formation β-FeSi₂ thin film - initial system Si-Fe-Si (50 nm-30 nm-50 nm), energy density 200-250 J/cm².

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МЕТАЛЛА ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ КАРБИДОМ ВОЛЬФРАМА

Т.А. Крылова, И.М. Полетика, М.Г. Голковский¹⁾, М.В. Перовская, С.А. Макаров
 Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск,
 пр. Академический 2/4; Тел.: +7 3822 286858, Факс: +7 3822 492576,
 E-mail: krylovat@sibmail.com

¹⁾ Институт ядерной физики СО РАН, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева 11;
 Тел.: +7 383 3394250, Факс: +7 383 330-71-63, E-mail: golkovsk@inp.nsk.su

Методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошка карбида вольфрама на низкоуглеродистую сталь сформированы покрытия, структура, твердость и износостойкость которых определяется удельной поверхностной энергией излучения и скоростью охлаждения расплавленного металла. Показано, что наилучшими свойствами обладает структура «включения карбидов – аустенитная матрица», подобная структуре твердого сплава, принцип действия которого основан на компромиссе между прочностью и пластичностью. Термическая обработка наплавленных слоев приводит их структуру к единому виду и повышает твердость и износостойкость. Дополнительное увеличение свойств происходит при введении модификатора.

Введение

Абразивный износ поверхностей деталей многих машин и механизмов при эксплуатации существенно снижает срок их службы. Для их восстановления и упрочнения широко применяется метод электродуговой наплавки. С этой же целью может быть использован метод электронно-лучевой наплавки на ускорителе электронов, который характеризуется высокой производительностью процесса, возможностью обработки изделий на воздухе, простотой введения легирующих элементов, высоким качеством и большой толщиной образуемых покрытий, отсутствием трещин и микропор.

Наивысшая стойкость против абразивного износа с умеренными ударами или без них достигается при наплавке карбидами вольфрама. Вместе с тем, повышение твердости сопровождается снижением пластичности, ростом склонности к трещинообразованию и приводит к отколам наплавленного слоя.

В поисках путей решения данной проблемы можно воспользоваться введением разного рода модификаторов и термической обработкой.

Таким образом, целью работы явилось создание на низкоуглеродистой стали высокотвердых и износостойких покрытий методом наплавки в пучке релятивистских электронов карбида вольфрама. Изучено влияние термической обработки и модифицирования на структуру и свойства наплавленных слоев.

Материалы и методы исследования

В качестве подложки для наплавки использовалась низкоуглеродистая сталь Ст3 (ГОСТ 380 – 94), на которую в пучке релятивистских электронов наплавляли карбид вольфрама. Энергия электронов составляла 1,4 МэВ, ток пучка I менялся в пределах 27 – 51 мА, скорость обработки V принимала значения 2,5; 1,6; 1 м/с. Ускоритель работал в режиме сканирования с амплитудой колебания пучка $l=5$ см. Термические обработки (отпуск, закалка) проводили в лабораторной печи СШОЛ с использованием известковой обмазки. В качестве модификатора использовали добавку порошка TiB_2 в количестве 10 %.

Структуру наплавленных слоев исследовали на металлографическом микроскопе Neophot. Фазовый состав покрытий определяли методом рентгеноструктурного фазового анализа на дифрактометре ДРОН-2М. На приборе ПМТ-3 измеряли распределение микротвердости в поперечных сечениях наплавленных слоев. Проводили испытания на абразивный износ о незакрепленные абразивные частицы (ГОСТ 23.208-79).

Результаты и обсуждение

После наплавки на поверхности образцов образовались слои толщиной 1,5 – 2,9 мм, в зависимости от режима обработки. Средние значения микротвердости H_{μ}^{CP} в наплавленных слоях и значения коэффициентов износостойкости приведены на рис. 1 в зависимости от удельной поверхностной энергии излучения E .

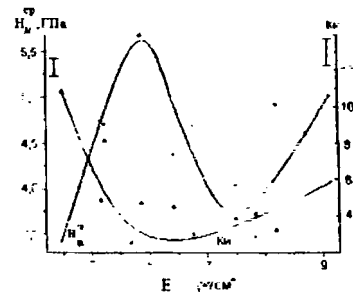


Рис. 1. Зависимость твердости и износостойкости от удельной энергии излучения E .

Из рис. 1 видно, что зависимость H_{μ}^{CP} от E имеет вид S-образной кривой, а значения K_i , достаточно высокие при малых энергиях излучения, с увеличением энергии падают, несколько возрастая затем лишь у верхней границы интервала значений энергий.

Наблюдаемые немонотонные зависимости связаны с формированием в слоях наплавки целого спектра разнообразных структур. Судя по микрофотографиям структуры, главное влияние на нее оказывают два параметра – средняя концентрация вольфрама и углерода в покрытии, определяемая толщиной наплавленного слоя, и скорость охлаждения расплавленного металла. При увеличении E глубина проплавления возрастает, средняя концентрация легирующих элемен-

тов в единице объема слоя уменьшается, скорость охлаждения наплавленного слоя падает.

Падение скорости охлаждения обуславливает постепенный переход от менее равновесных структур к более равновесным. По данным рентгеноструктурного фазового анализа в структуре покрытия присутствуют α и γ -железо, соединения Fe_3W_3C , некоторое количество соединений WC , W_2C , $W_{23}C_6$. При малых значениях E γ -железо преобладает над α -железом. С увеличением E количество γ -железа уменьшается, а α -железа возрастает.

По данным металлографии, при малых E структура состоит из зерен аустенита и эвтектики. При увеличении E аустенитная структура в зернах сменяется сначала мартенситной, затем мартенситно-бейнитной и, наконец, ферритно-мартенситной.

Изменение структуры слоя наплавки при увеличении E оказывает влияние на ее механические свойства. При малых энергиях E образование аустенита в зернах твердого раствора в сочетании с эвтектикой позволяет повысить твердость в 2 раза, а износостойкость в 12 раз по сравнению с материалом подложки (рис. 1). В интервале энергий $E = 5 - 6,5$ кДж/см², из-за появления твердых, но хрупких мартенситной и бейнитной составляющих в структуре, твердость возрастает, но износостойкость падает. Выделение мягкой ферритной фазы в основе наплавленного слоя приводит к снижению как твердости, так и износостойкости ($E = 6,5 - 8$ кДж/см²). Некоторое увеличение данных характеристик наблюдается лишь в области значений $E = 8 - 9$ кДж/см², когда вокруг зерен феррита образуется жесткий каркас из карбидов.

Таким образом, наилучшими свойствами из всех наблюдаемых при электронно-лучевой наплавке (высокой твердостью и износостойкостью) обладает структура, состоящая из дисперсных высокотвердых включений карбидов вольфрама, преимущественно Fe_3W_3C , в вязкой аустенитной матрице и отдельных зерен аустенита.

Как видно из полученных данных, твердость и износостойкость наплавленных слоев меняются неравномерно с увеличением удельной энергии поверхности излучения E и имеют довольно низкие значения, которые возрастают лишь по краям использованного интервала значений E (4,5 - 9,5 кДж/см²) (рис. 1). Рассмотрим влияние термической обработки и модифицирования на структуру и характеристики наплавленного слоя.

В процессе отпуска слоя при 650°C в нем протекает $\gamma \rightarrow \alpha$ - превращение, и весь аустенит распадается на ферритно-карбидную смесь. На рентгенограммах полностью исчезают линии γ - железа, зато интенсивность линий α -железа и фазы Fe_3W_3C резко возрастает. Дополнительное выделение карбида при отпуске связано с распадом пересыщенного твердого раствора $Fe-W-C$. Обнаруженные ранее неравновесные карбиды WC , W_2C и $W_{23}C_6$ после отпуска на рентгенограммах не выявляются.

Главной особенностью отпущенных слоев является то, что наблюдавшееся ранее разнообразие структур - от мартенситной до ферритной после отпуска исчезает. Значения твердости и

износостойкости покрытий заметно ниже, чем в исходном состоянии (рис. 2, а), за счет выделения мягкой ферритной фазы в основе слоя и, благодаря формированию однотипной структуры, с увеличением E меняются незначительно. Лишь при высоких значениях E происходит некоторое дополнительное снижение твердости и износостойкости, связанное с уменьшением общего количества карбидов (рис. 2, а).

При нагреве под закалку при 850°C происходит растворение части карбидов, возврат к аустенитной структуре, а затем закалка основы слоя на мартенсит. Значения твердости и износостойкости после обычной термической закалки возрастают по сравнению с твердостью и износостойкостью исходных наплавленных покрытий (рис. 2, б).

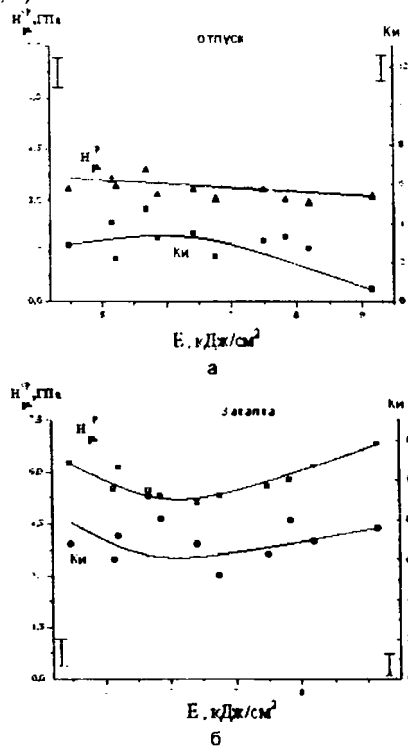


Рис. 2. Зависимость твердости и износостойкости покрытия от удельной энергии излучения E после отпуска (а) и после закалки (б).

Значения твердости и износостойкости закаленных покрытий от режима наплавки зависят слабо (рис. 2, б). Следует отметить лишь некоторый спад HV и Ki в середине интервала значений E , который, по-видимому, обусловлен изменением в слое относительного содержания двух основных твердых фаз - мартенситной и карбидной. С ростом E упрочняющее действие карбидной фазы уменьшается из-за уменьшения ее количества, а мартенситной, возрастает (рис. 2, б).

Дальнейшее повышение свойств происходит при введении в легирующую смесь перед наплавкой модификатора TiB_2 . Известно, что при литье стали для измельчения структуры используют модификаторы (тугоплавкие соединения химически активных металлов, служащие центрами кристаллизации).

В нашем случае после введения в наплавочную смесь порошка диборида титана на металло-

графических снимках наблюдается заметное снижение дендритной неоднородности, измельчение структуры, которая становится более равномерной. Наблюдаемое явление связано с выделением в расплаве множества новых центров кристаллизации в виде дисперсных соединений титана, что существенно тормозит рост зерна. При этом твердость покрытия повышается в 1,3 раза (рис. 3, а), а износостойкость – в 1,7 раза (рис. 3, б).

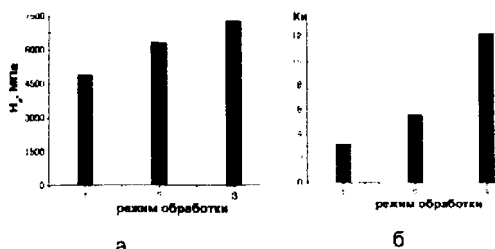


Рис. 3. Средние значения твердости (а) и износостойкости (б) покрытия в исходном состоянии (режим 1), после введения модификатора (режим 2), после введения модификатора и термической обработки (режим 3).

Еще более сильный эффект наблюдается после термической обработки (отпуск при 650°C + закалка от 850°C) покрытий с модификатором, приводящей к формированию в основе слоя мартенситной структуры, более дисперсной, чем после такой же термообработки покрытий, не содержащих модификатора, поскольку размер мартенситных пластин напрямую зависит от размера исходного аустенитного зерна, в котором они образуются. Твердость после закалки возрастает в 1,5 раз (рис. 3, а), а износостойкость в 3,8 раза (рис. 3, б) по сравнению с наплавкой без модификатора и термической обработки.

Проведенное исследование является начальным этапом работ в этом направлении и позволяет надеяться, что при использовании других типов модификаторов, правильном выборе концентрации вводимой модифицирующей добавки и режима последующей термической обработки можно будет получить более существенное увеличение свойств – твердости и износостойкости.

Выводы

1. Методом электронно-лучевой наплавки в атмосферном воздухе на низкоуглеродистой стали получены покрытия, легированные вольфрамом и углеродом. Зависимость твердости покрытия от удельной поверхностной энергии излучения E но-

сит вид S-образной кривой, что связано с формированием разнообразных структурно-фазовых состояний. Значения коэффициента износостойкости меняются по кривой с минимумом.

2. При малых значениях E структура слоя состоит из зерен аустенита и эвтектики. С ростом E и уменьшением скорости охлаждения покрытия аустенитная фаза сменяется сначала мартенситной, затем мартенситно-бейнитной и ферритно-мартенситной, а объемная доля эвтектики уменьшается. При больших E на границах зерен образуется сетка карбидов. Основной упрочняющей фазой является карбид Fe_3W_3C .

3. Наиболее высокими значениями твердости и износостойкости обладают структуры, состоящие из высокотвердых включений карбидов вольфрама и вязкой аустенитной матрицы. Выделение хрупких мартенситной и бейнитной фаз в основе слоя способствует увеличению твердости, но снижению износостойкости. Выделение мягкой ферритной фазы приводит к снижению как твердости, так и износостойкости. Некоторое увеличение свойств происходит при образовании сетки карбидов.

4. Вне зависимости от режима облучения, после отпуска наплавленных покрытий при 650°C формируется одна и та же структура, состоящая из зерен твердого раствора и эвтектики, объемная доля которой уменьшается с увеличением глубины переплавленного слоя. Значения твердости и износостойкости падают в связи с выделением мягкой ферритной составляющей в основе слоя. В процессе закалки покрытий от 850°C протекает мартенситное превращение, твердость и износостойкость вновь повышаются.

5. При введении в наплавочные смеси модификатора существенно снижается дендритная неоднородность покрытий, измельчается их структура, за счет чего твердость и износостойкость повышаются. Наблюдаемое явление связано с появлением в расплаве множества новых центров кристаллизации в виде тугоплавких соединений титана, одновременно тормозящих рост зерна. Эффект усиливается после термической обработки материала с модифицированной наплавкой за счет образования в измельченном зерне более дисперсной мартенситной структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00320-а).

MODIFICATION OF METAL STRUCTURE AND PROPERTIES BY ELECTRON-BEAM SURFACING OF TUNGSTEN CARBIDE

T.A. Krylova*, I.M. Poletika*, M.G. Golkovski**, M.V. Perovskaya*, S.A. Makarov*

*Institute of Strength Physics and Material Science, Akademicheskoy avenue 2/4, Tomsk, 634021 Russia, Phone: +7 3822 286858, Fax: +7 3822 492576, E-mail: poletika@list.ru

**Budker Institute of Nuclear Physics, Academician Lavrentiev avenue 11, Novosibirsk, 630090 Russia; E-mail: golkovski@inp.nsk.su.

By a method of vacuum-free electron beam surfacing of tungsten carbide powder on the plain carbon steel the coatings were formed. The structure, hardness and wear resistance of these coatings depends on specific surface energy of irradiation and the cooling rate of melt. It was shown that the structure "carbide inclusions in austenite matrix" possesses the best properties. Such structure is similar to hard alloy structure, the functionality of which bases on compromise between the strength and elasticity. Heat treatment of fusion layers results in unification of fusion layers structure and increasing of there hardness and wear resistance. After doping of modifying agent additional increasing of properties occurs.

ФОРМИРОВАНИЕ КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ НА УСКОРИТЕЛЕ ЭЛЕКТРОНОВ

Т.А. Крылова, И.М. Полетика, Ю.Ф. Иванов¹⁾, М.Г. Голковский²⁾

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск,

пр. Академический 2/4; Тел.: +7 3822 286858, Факс: +7 3822 492576, E-mail: krylovat@sibmail.com

¹⁾ Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, пр. Академический 2/3; Факс (3822) 492-410, E-mail: yufi55@mail.ru.

²⁾ Институт ядерной физики СО РАН, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева 11; Тел.: +7 383 3394250, Факс: +7 383 330-71-63, E-mail: golkovsk@inp.nsk.su

Методом электронно-лучевой наплавки на воздухе получены коррозионно-стойкие покрытия. Показано, что свойства покрытий зависят от содержания в них хрома, скорости охлаждения наплавленного металла и наличия остаточных закалочных напряжений. При концентрациях хрома, превышающих минимально допустимые в нержавеющей стали, причиной увеличения коррозионной стойкости покрытий может служить снятие локальных внутренних напряжений и формирование однородной дислокационной структуры.

Введение

Детали многих машин и механизмов работают в области высоких температур, в контакте с высокотемпературными газами или жидкостями, различными агрессивными средами, вызывающими интенсивную коррозию. В связи с этим возникает необходимость нанесения специальных покрытий, обеспечивающих повышение коррозионной стойкости деталей и механизмов. Одним из способов формирования таких покрытий является наплавка в пучке релятивистских электронов. Данный метод обеспечивает высокие скорости наплавки, большую толщину и высокое качество наплавленного слоя, простоту введения легирующих элементов и имеет ряд несомненных преимуществ перед методом вакуумной электронно-лучевой наплавки.

Целью работы явилось создание на низкоуглеродистой стали коррозионно-стойких покрытий методом наплавки в пучке релятивистских электронов карбида хрома.

Материалы и методы исследования

На низкоуглеродистую сталь Ст3 (прокат толщиной 15 мм) наносили защитные покрытия методом электронно-лучевой наплавки порошка карбида хрома Cr_3C_2 . Энергия электронов U составляла 1,4 МэВ, ток пучка I менялся в пределах 16-40 мА. Расстояние от выпускного отверстия до поверхности образца равнялось 9 см, диаметр пучка $d=1,2$ см. Применяли режим сканирования пучка с шириной развертки $l=5$ см и скоростью поступательного перемещения образца под пучком V , равной 0,67 и 2,5 см/с. При таких параметрах облучения удельная поверхностная энергия процесса W менялась в пределах 4-10 кДж/см². Режимы обработки приведены в таблице 1, где они пронумерованы от 1 до 9.

Структуру наплавленных образцов исследовали на металлографическом микроскопе Neophot и на электронном микроскопе ЭМ-125 методом тонких фольг. Фазовый состав определяли методом рентгеноструктурного фазового анализа на дифрактометре ДРОН-2М. Микрорентгеноспектральный анализ поперечных срезов покрытий

осуществляли на приборе Camebax-microbeam. На приборе ПМТ-3 измеряли распределение микротвердости в поперечных сечениях наплавленных слоев.

Коррозионную стойкость покрытий оценивали по изменению массы пластин, вырезанных из наплавленных слоев, а также образцов стали Ст3 и нержавеющей стали 12Х18Н10Т при их растворении в концентрированной азотной кислоте.

Таблица 1. Режимы наплавки, толщины наплавленных слоев и содержание хрома в зернах и перитектике

№ режима	Плотность введённой энергии W , Дж/см ²	Глубина слоя наплавки, мм	Среднее содержание Cr в зерне, вес. %	Среднее содержание Cr в перитектике, вес. %
1	4,04	0,75	28,7	34,7
2	4,48	1,30	23,6	36,4
3	6,64	0,80	35,2	43,6
4	6,69	0,82	39,4	43,3
5	8,15	1,45	23,4	25,9
6	8,78	2,12	20,2	23,2
7	9,40	2,22	18,9	22,6
8	9,40	2,30	16,0	22,7
9	9,95	2,50	14,6	18,9

Результаты и обсуждение

После наплавки на поверхности стали, в зависимости от режима обработки, образуются слои толщиной 0,8 – 2,5 мм и твердостью в 1,2 - 2 раза более высокой, чем в материале основы. Все наплавленные слои содержат хром, о чем свидетельствуют кривые распределения хрома, полученные методом рентгеновского микроанализа с поперечных срезов покрытий. По данным металлографического исследования при малых значениях W структура наплавленных слоев состоит из зерен твердого раствора и перитектики. С ростом W наблюдается тенденция к уменьшению объемной доли перитектики и переходу к структуре с тонкой скелетообразной прослойкой карбидных фаз по границам зерен. Методом рентгеноструктурного фазового анализа в слоях наплавки вы-

является α -фаза (твердый раствор на основе ОЦК - железа). Присутствие карбидов хрома в исследуемом слое не обнаружено, что, очевидно, связано с их дисперсностью и относительно небольшим количеством – значительная часть вводимого в расплав хрома переходит в твердый раствор на основе α -железа.

По данным электронной микроскопии при малых значениях W вдоль границ и в стыках зерен α -фазы наблюдаются обширные прослойки, состоящие из скопления образований пластинчатой формы. Микроэлектрограммы имеют наборы рефлексов, принадлежащих α -фазе и карбидам: Cr_3C_2 , Cr_7C_3 и $Cr_{23}C_6$. Так же в отдельных случаях обнаруживаются рефлексы, принадлежащие выделениям карбидной фазы типа $(Fe,Cr)_3C$ (легированный хромом цементит).

После наплавки в режимах с большой W включения карбидов располагаются исключительно вдоль границ зерен α -фазы. Фазовый анализ, выполненный путем индицирования микроэлектрограмм, показывает, что это те же, что и в предыдущем случае, соединения хрома: Cr_3C_2 , Cr_7C_3 и $Cr_{23}C_6$. В отдельных случаях обнаруживается карбид цементитного типа $(Fe,Cr)_3C$, легированный хромом.

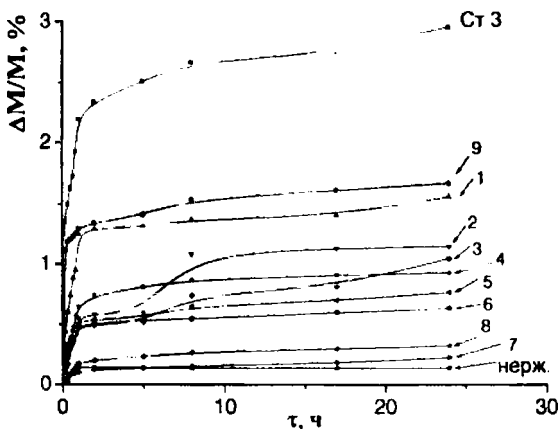


Рис. 1. Зависимости относительной потери массы образцов сталей и покрытий для различных режимов наплавки (указаны в табл.1) от времени выдержки в азотной кислоте.

Результаты испытаний на коррозионную стойкость приведены на рис. 1 вместе с кривыми потери массы для нержавеющей стали 12Х18Н10Т и стали Ст3. На рис. 2 эти результаты представлены в виде зависимости потери массы образцов от удельной энергии излучения W для разных времен выдержки в азотной кислот. Видно, что с увеличением времени выдержки τ кривые потери массы выходят на насыщение (рис. 1), что связано с образованием оксидной пленки.

Наилучшей коррозионной стойкостью обладают слои, наплавленные в режимах 6, 7 и 8. Причем, для режимов 7 и 8 и для нержавеющей стали кривые $\Delta M/M(\tau)$ фактически совпадают. Зависимости $\Delta M/M$ от удельной энергии излучения, представленные на рис. 2, проходят через минимум в области значений $W=8,5-9,8$ кДж/см², соответствующих режимам наплавки 6, 7, 8. Отличительной особенностью кривых на рис. 2 яв-

ляется наличие в их левой части локального максимума.

Коррозионная стойкость сталей зависит от содержания в них хрома и от его распределения между твердым раствором и карбидами. Находясь в твердом растворе, хром образует защитные оксидные пленки на поверхности металла - хромистые нержавеющие стали проявляют свои полезные свойства только в закаленном состоянии. В нашем случае слои наплавки претерпевают самозакалку, остывая на воздухе с высокой скоростью. Среднее содержание хрома в слое и его содержание в твердом растворе зависит от глубины переплавленного слоя и скорости охлаждения расплава.

К указанным выше факторам следует добавить наличие остаточных напряжений в закаленном металле, так как коррозия под напряжением протекает гораздо быстрее.

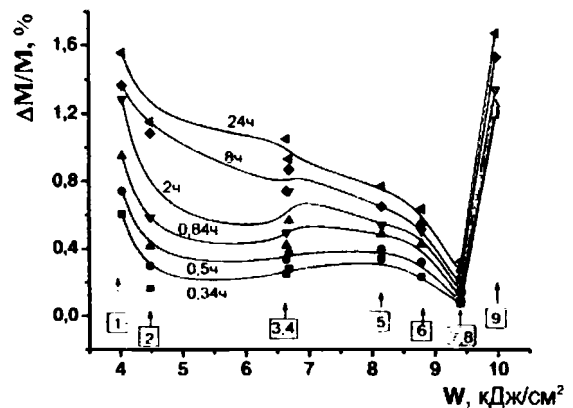


Рис. 2. Зависимости относительной потери массы образцов от удельной поверхностной энергии излучения W для различных времен выдержки в азотной кислоте. Цифрами в прямоугольных рамках указаны номера режимов наплавки (табл. 1).

Исходя из данных представлений, рассмотрим изменения свойств, представленные на рис. 1 и рис. 2. Концентрация хрома в наплавленных слоях (интервалы изменения концентраций и средние концентрации в зернах и в перитектике), определенные методом рентгеновского микроанализа, приведены в таблице 1. Минимальная концентрация хрома в сталях, при которой они приобретают коррозионную стойкость, составляет 12-14 вес. %. Из таблицы 1 видно, что при максимальной удельной энергии излучения $W=9,95$ кДж/см² концентрация хрома в зернах опускается до 13,9-15,2 вес.%, приближаясь к нижней границе допустимых значений концентрации хрома в нержавеющих сталях, что и объясняет падение коррозионной стойкости в режиме обработки 9 (рис. 1, рис. 2). С этой точки зрения, в интервале режимов облучения, обеспечивающих содержание хрома в покрытиях выше необходимого для придания коррозионной стойкости, с ростом W потери массы при коррозии должны возрастать, но они уменьшаются, достигая минимальных значений при $W=9,3-9,4$ кДж/см² (режимы 7 и 8 на рис. 1, 2). Наблюдаемое явление можно понять, учитывая важную роль закалочных напряжений, возникающих в наплавленном ме-

талле, и падение этих напряжений при увеличении энергии W и уменьшении связанной с ней скорости охлаждения.

Данные электронно-микроскопического исследования дислокационной структуры показывают, что при малых значениях W в объеме зерен выявляются два типа субструктуры. Во-первых, это зерна, в которых присутствует неразориентированная субструктура в виде дислокационного хаоса и сеток. Во-вторых, это зерна с субструктурой, содержащей большое количество изгибных экстинкционных контуров, которые, очевидно, и служат источниками напряжений.

При увеличении значений W наблюдается тенденция к снижению относительного содержания зерен с разориентированной субструктурой. Зерна, содержащие изгибные экстинкционные контуры не обнаружены.

Таким образом, как показывает электронно-микроскопическое исследование, в слоях наплавки, полученных в режимах с малыми значениями удельной энергии излучения W , большая часть зерен α -фазы и границы включений карбидной фазы находятся в напряженном состоянии. Как известно, коррозия под напряжением развивается быстрее – коррозионные трещины распространяются как по межфазным границам, так и внутри объема зерен. Механизм подобного разрушения можно представить следующим образом: после образования оксидной пленки дислокации в близко расположенных к поверхности областях металла под действием локальных внутренних напряжений могут начать скользить. В результате такого скольжения появится ступенька на поверхности, произойдет разрушение пассивной оксидной пленки и обнажится свежая металлическая поверхность – «язвина». Коррозия начнет развиваться от участка обнажения. Далее образуется новая пленка, приводящая данный участок в пассивное состояние, и цикл, включающий скольжение, коррозию и переход в пассивное состояние, повторится.

При увеличении энергии излучения W скорость охлаждения падает, уменьшаются закалочные напряжения, и система переходит в более релаксированное состояние. Это отражается на дислокационной структуре и приводит к исчезновению экстинкционных изгибных контуров, свя-

занных с локальными упругими напряжениями. Пока среднее содержание хрома в наплавленном слое выше минимально допустимого для обеспечения коррозионной стойкости, это приводит к уменьшению потери массы при выдержке в азотной кислоте. Как только содержание хрома в слое становится ниже необходимого для создания протяженной оксидной пленки (режим 9), потери массы резко возрастают (рис. 1, 2).

Выводы

1. Методом электронно-лучевой наплавки на низкоуглеродистой стали получены покрытия с высоким содержанием хрома, основная часть которого находится в твердом растворе. Карбиды на основе хрома (Cr_3C_2 , Cr_7C_3 и $Cr_{23}C_6$) выделяются в небольшом количестве и входят в состав перитектики или образуют прослойки по границам зерен.

2. При содержании хрома, превышающем 12-14%, покрытия обладают повышенной коррозионной стойкостью, которая при увеличении удельной поверхностной энергии излучения W возрастает, достигая при $W = 8,5-9,5$ кДж/см² максимальных значений, сопоставимых со значениями коррозионной стойкости нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

3. Причиной увеличения коррозионной стойкости при увеличении W служит снятие локальных упругих напряжений, что проявляется в изменении зеренной субструктуры – переходе от дислокационной ячеистой структуры с высоким уровнем напряжений изгиба-кручения кристаллической решетки к более релаксированной структуре с хаотическим распределением дислокаций.

4. Высказано предположение, что коррозионное разрушение покрытия под действием локальных внутренних напряжений связано со скольжением дислокаций, близко расположенных к поверхности, образованием ступеньки, разрушением оксидной пленки и развитием локальной коррозии. Формирование однородной дислокационной структуры с пониженным уровнем напряжений способствует минимизации такой возможности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00320-а).

FORMATION OF CORROSION-RESISTANT COATINGS BY ELECTRON-BEAM SURFACING METHOD ON THE ELECTRON ACCELERATOR

T.A. Krylova*, I.M. Poletika*, Yu.F. Ivanov**, M.G. Golkovski***

*Institute of Strength Physics and Material Science, Academicheskaya avenue 2/4, Tomsk, 634021 Russia, Phone: +7 3822 286858, Fax: +7 3822 492576, E-mail: poletika@list.ru

**Institute of High Current Electronic, Academicheskaya avenue 2/3, Tomsk, 634021 Russia, Fax: +7 3822 492-410, E-mail: yufi55@mail.ru.

***Budker Institute of Nuclear Physics, Academicheskaya Lavrentiev avenue 11, Novosibirsk, 630090 Russia; E-mail: golkovsk@inp.nsk.su.

The corrosion-resistant coatings obtained by electron-beam surfacing method in air. The coatings properties depend on chromium content, the cooling rate of surfaced metal and the presence of temper stresses is shown. The increasing of coatings corrosion-resistant may be caused by removal of local internal stresses and formation of homogeneous dislocation structure at the chromium concentrations exceeding minimally permissible concentration in stainless steels.

ВЛИЯНИЕ СПИНОИДАЛЬНОЙ ФАЗОВОЙ СЕГРЕГАЦИИ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ, МОДУЛЬ УПРУГОСТИ И ТВЕРДОСТЬ НА ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН СВЕРХТВЕРДОГО НАНОКОМПОЗИТНОГО ПОКРЫТИЯ Zr-Si-N-Ti

А.Д. Погребняк^{1), *),} О.В. Соболев²⁾, В.М. Береснев³⁾, П.В. Турбин³⁾ С.Н. Дуб⁵⁾,
Н.А. Махмудов⁴⁾, А.П. Шипиленко¹⁾

¹⁾Сумской институт модификации поверхности, п/я 163, 40030, Сумы, Украина
E-mail: apogrebnyak@simp.sumy.ua

²⁾Национальный технический университет

(Харьковский политехнический институт) Харьков, Украина.

³⁾Научный физико-технологический центр (НФТЦ) МОН и НАН Украины, Харьков.

⁴⁾Самаркандский государственный университет, Самарканд, Узбекистан.

⁵⁾Институт сверхтвердых материалов НАН Украины, Киев, Украина

⁶⁾Сумской государственный университет, 40002, Сумы, Украина

Представлены возможности формирования нанокристаллических высокотвердых покрытий ($H \geq 56$ GPa) с помощью вакуумно-дугового осаждения в ВЧ разряде. Показаны результаты исследований влияния высокотемпературного отжига в вакууме и воздушной среде на фазовый состав, структуру и напряженное состояние ионно-плазменных покрытий Zr-Si-N-Ti. Обнаружено влияние высокотемпературного отжига $T > 1180$ °C на усиление сегрегационного процессов протекающих по специальному механизму что приводят к формированию более стабильной модулированной структуры нанокомпозитного покрытия с периодически изменяющихся в объеме покрытия концентрации составляющих фаз: nc-ZrN; nc-(Zr,Ti)N; α -Si₃N₄. При увеличении концентраций Ti до 12 % возрастает среднее значение твердости покрытия до 43 ± 4 GPa. Выявлено, что у уменьшение поступления активных кислородных атомов при переходе от отжига в воздухе к отжигу в вакууме повышает стабильность фазового состава нанокомпозитного покрытия до 1180 °C. Определяющим субструктурные характеристики кристаллитов (Zr,Ti)N-твердого раствора в этом температурном интервале (до 1180 °C) является процесс увеличения их размера от $12 \div 15$ нм до среднего значения 25 нм при небольшом повышении микродеформации решетки кристаллитов.

Введение

Наноконпозитные покрытия представляют новую генерацию материалов, и они, как правило, состоят как минимум из двух фаз нанокристаллической и/или аморфной структурой. Наноконпозитные материалы вследствие малого размера зерен (<10 нм), из которых они состоят и более значимой роли граничных зон, окружающих отдельные зерна, демонстрируют совершенно новые свойства по сравнению с обычными материалами, размер зерен которых более 100 нм. [1-5]

Хорошо известно, что уникальные свойства наноконпозитных покрытий есть следствие их наноструктуры, которая является метастабильной. Это означает, что если та температура при которой было изготовлено покрытие превышает какое-то пороговое значение T_n , то материал покрытия начинает кристаллизоваться. Это приводит к деструкции наноструктуры и формированию новых кристаллических фаз. Это становится причиной по которой Наноконпозитные пленки и покрытия теряют свои уникальные свойства при $T > T_n$. Проще говоря температура T_n , при которой наноструктура превращается в кристаллическую фазу, определяет термическую стабильность данного наноконпозита. [4-7]

Поэтому жизненно необходимо разрабатывать материалы с максимальной термической стабильностью превышающей 1000 °C. Стойкость к окислению является одним из наиболее привлекательных свойств твердых и сверхтвердых 40 GPa $\leq H < 80$ GPa наноконпозитов (H-твердость в GPa).

Детали эксперимента

Были приготовлены две серии образцов с покрытиями Zr-Si-N-Ti с разным содержанием Ti и Si и система Zr-Si-N. Покрытия были получены вакуумно-дуговым осаждением из цельнолитой мишени Zr-Ti-Si. Потенциал смещения подавался на подложку от ВЧ генератора, который генерировал импульс затухающих колебаний с частотой <1Mhz, длительность каждого импульса 60 μ s с частотой повторения ~10 kHz. Величина отрицательного автосмещения потенциала на подложке, благодаря ВЧ диодному эффекту, составляла 2...3 kV в начале импульса (после срабатывания разрядника). Покрытия толщиной $3 \div 3,8$ мкм наносились на подложку из стали (размером 20 и 30 мм, толщиной $3 \div 5$ мм) без дополнительного подогрева подложки. В качестве реакционного газа использовался молекулярный азот. Отжиг проводили как в воздушной среде, в печи СНОЛ 8,2/1100 (Харьков, Украина) при температурах $T=300^\circ\text{C}$; 500°C ; 800°C , так и в вакуумной печи СНВЭ-1,31/1Б при давлении $5 \cdot 10^{-7}$ Pa и при $T=300^\circ\text{C}$; 500°C ; 800°C ; 1180°C . Исследования фазового состава и структурные исследования проводили на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-3М в фильтрованном излучении $\text{Cu-K}\alpha$ с исследованием во вторичном пучке графитового монохроматора. Съемки дифракционных спектров осуществлялись в точечном в режиме с шагом сканирования $2\theta=0,05 \dots 0,1^\circ$. Для изучения напряженного состояния покрытий использовался метод рентгеновской тензометрии (α - $\sin^2\psi$ -метод) и его модификации, применяемые к конденсатам с сильной текстурой аксиального типа. Исследования элементного состава проводилось на рент-

генофлуоресцентном спектрометре СПРУТ (АО Укрентген, Украина) с трубкой прострельного типа с серебряным анодом, при возбуждающем напряжении 40 kV. Морфологию, структуру поверхности покрытий и элементный состав анализировали с помощью растрового (scanning) электронного микроскопа (REMMA-103M) SEM с микроанализом (EDS-энергодисперсионный рентгеновский спектр) с использованием Si(Li) детектора. Дополнительно, для исследования элементного состава и стехиометрии использовали метод RBS с энергией 1,35 MeV ионов $^4\text{He}^+$, угол рассеяния 170° , разрешение детектора 16 KeV. Исследования механических характеристик осуществлялось методом наноиндентирования при нагрузке 10 nN на наноинденторе NANO INDENTOR II (MTS System Inc. USA) с алмазной пирамидкой Берковича, поперечный шлиф покрытия и анализ структуры и элементный состав мы проводили на растровом электронном микроскопе.

Результаты и их обсуждение

Первая серия: В материале покрытия относительное содержание атомов тяжелых элементов по данным рентгенфлуоресцентного анализа составляло 55-60 ат% Zr, 30-35 ат.% Ti и около 10 ат.% Si. В то же время анализ проведенный с помощью EDS показывает, что концентрация Si меняется, от точки к точке, в пределах от 1,59 до 2 wt.%. Как видно из рентгенодифракционных спектров, полученных в $\text{Cu}/\text{K}\alpha$ излучении, выявляемыми кристаллическими составляющими в покрытиях выступают нитрид циркония (ZrN, JCPDS 35-0753) и нитрид титана (TiN, JCPDS 38-1420) (рис. 1,2). Средний размер кристаллитов наибольший (~ 25 nm) у TiN составляющей, в то время как размер кристаллитов ZrN гораздо меньший и не превышает 10 nm.

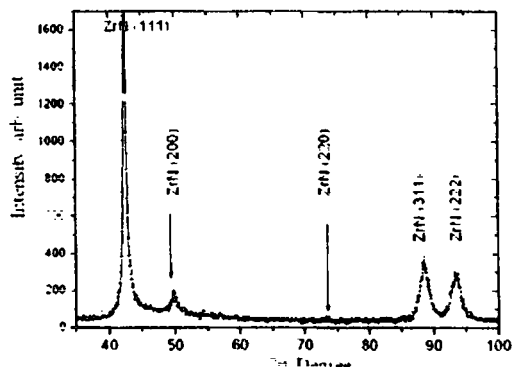


Рис.1 участок дифракционного спектра конденсата нитрида циркония осажденного вакуумно-дуговым методом с HF стимуляцией (излучение)

Следует отметить, что образование ZrN и TiN кристаллических составляющих при конденсации обусловлено высокими значениями в выигрыше свободной энергии, составляющие – 87 kcal/mole для ZrN и – 80 kcal/mole для TiN [7]. Присутствие Si в покрытии должно приводить к образованию силицидов, которые, однако, не выявляются, по видимому, из-за их высокой дисперсности и слабой отражательной способности. Угловая величина разориентации кристаллитов ZrN текстури-

рованных с осью [111] в направлении падения пленкообразующих частиц, определяемая по $\Delta\psi$, не превышала 20° (0.35 radn), что свидетельствует об образовании преимущественной ориентации кристаллитов при формировании в растущем конденсате с относительно хорошей степенью совершенства.

Кристаллиты в конденсате находятся под действием деформации сжатия в плоскости пленки, величиной $\sim -1.1\%$, что соответствует действию сжимающих напряжений в системе «пленка-подложка», величиной $\sim -3,5$ GPa. (табл. 1,2)

Действием напряжений сжатия в плоскости роста конденсата, объясняется увеличенный вдоль нормали к плоскости роста период ZrN и TiN, определенный при съемке по схеме 0-2 θ . При анализе результатов наноиндентирования следует отметить, что приводимое в работах результирующее значение в случае многоэлементных материалов может быть достаточно условным. Так для данного типа покрытий результирующее значение составляет: твердость 38 GPa и модуль упругости 293 GPa.

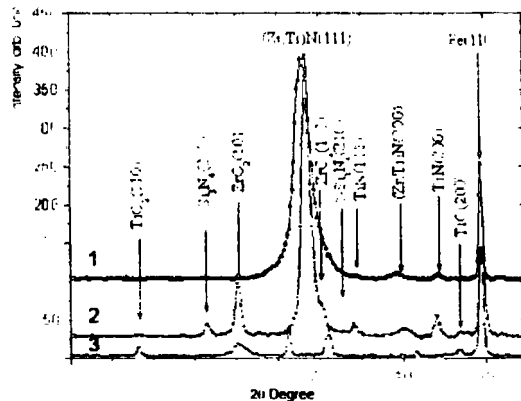


Рис. 2. Участки рентгенодифракционных спектров конденсатов системы Zr-Ti-Si-N перед высокотемпературным отжигом (1) и после 30 мин. отжига в вакууме при $T_{\text{ан}} = 1180^\circ\text{C}$ (2) и на воздухе при $T_{\text{ан}} = 800^\circ\text{C}$ (3). Необозначенные на кривой 3 пики относятся к окислу подложки Fe_2O_3 (JCPDS 33-0664).

Однако если проанализировать весь массив данных, полученных в результате наноиндентирования, то в отличие от однофазных материалов в исследуемом случае наблюдается сильная неоднородность – участки с твердостью 29-30 GPa, что соответствует твердости нитрида циркония чередуются с участками твердость которых превышает 48 GPa. Сопоставляя с результатами рентгеноструктурных исследований последнее значение можно связать с твердостью нитрида титана, достигающей 50 GPa [8]. Таким образом, большой разброс в данных наноиндентирования может быть объяснен присутствием в конденсате кристаллитов двух фаз с различной твердостью.

Отжиг на воздухе в течение 30 min. при 300 и 500°C не приводит к изменению фазового состава и размеров кристаллитов. При этом происходит релаксация макродеформации сжатия в образцах до -0.9% и -0.65% , соответственно при $T_{\text{ан}} = 300$ и 500°C . Увеличение $T_{\text{ан}}$ до 800°C на воздухе приводит к окислению с образованием

окислов циркония (ZrO_2) и титана (TiO_2) в покрытии и его разрушению. На рисунке 3 в качестве сравнения приведены кривые (нагрузки - разгрузки) для системы ZrN с отпечатком твердости 35 GPa и системы Zr-Si-N с отпечатком твердости 46 GPa. Как видно добавка Si в ZrN приводит к увеличению твердости и модуля упругости (см. табл. 3), а также увеличилась величина упругого восстановления.

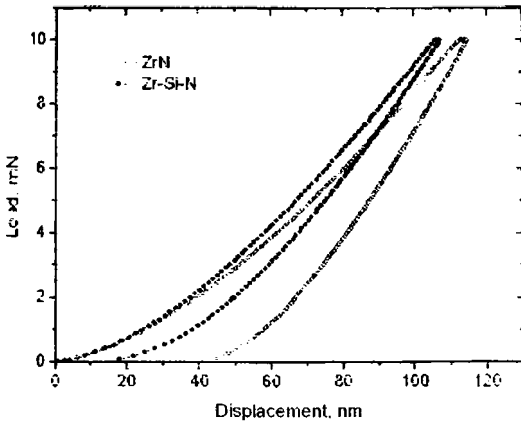


Рис 3 Кривые «нагрузки и разгрузки» для образцов с покрытием из Zr-N и Zr-Si-N

Вторая серия: Анализ фазового состава конденсатов системы Zr-Ti-Si-N показал, что в исходном постконденсационном состоянии основной кристаллической составляющей является твердый раствор (Zr, Ti)N на основе кубической решетки, структурного типа NaCl. Кристаллиты (Zr, Ti)N твердого раствора находятся под действием сжимающих упругих макронапряжений системы «конденсат-подложка». Сжимающие напряжения в плоскости роста конденсата определяют развитие деформации сжатия кристаллической решетки, определяемой по смещению дифракционных линий при наклонных съемках ($\sin^2\psi$ -метод) и достигающей величины – 2,9% (табл. 1).

Таблица 1.

Физико-технологические параметры осаждения

Evaporated materials	Coating	l_a , Å	PN, Pa
Zr	ZrN	110	0.3
Zr	ZrN	110	0.3
Zr-Si	(ZrSi)N	110	0.3
Ti-Zr-Si	(Ti-Zr-Si)N	110	0.3
Evaporated materials	URF, V	U, V	Notes
Zr	-	200	Standard technology
Zr	200	-	HF deposition
Zr-Si	200	-	HF deposition
Ti-Zr-Si	200	-	HF deposition

При характерном модуле упругости конденсата $E \approx 400$ GPa и коэффициенте Пуассона 0,28 [6], полученная деформация соответствует действию напряжений сжатия величиной $\sigma_{1c} \approx -8,5$ GPa. Отметим, что такие достаточно высокие значения напряжений свойственны конденсатам

нитридов, полученных в условиях действия высокого радиационного фактора при осаждении, способствующего высокой адгезии к материалу основы и развитию в жестко-связанном с материалом основы конденсате сжимающих напряжений вследствие «atomic peening»-эффекта [7-9].

Таблица 2.

Структурные характеристики конденсатов нитрида циркония

Way of formation	$\Delta\psi$, radn	L, nm	$\langle\epsilon\rangle$, %	ϵ , %	σ , GPa	a_0 , nm
HF	0.61	25	0.35	1.0	3.25	0.4599
Standard	0.47	60	0.75	1.2	-3.8	0.4582

На субструктурном уровне, уравнивающаяся в объеме кристаллита микродеформация решетки также достаточно велика и составляет 1,4%. При сравнительно малом среднем размере кристаллитов ($L \approx 15$ nm), развитие подобной высокой микродеформации свидетельствует о высоком вкладе в этот эффект сил изображения [10].

Фазовый состав материала ионно-плазменного конденсата при температуре вакуумного отжига ниже 1180°C остается практически неизменным и соответствующим исходному постконденсационному состоянию. При этом практически неизменным остается средний размер кристаллитов (Zr, Ti)N твердого раствора. Характерным изменением в этом температурном интервале на субструктурном уровне является понижение микродеформации (табл. 3), что свидетельствует об уменьшении дефектности решетки в области действия, соответствующей размеру кристаллита.

Таблица 3.

Изменение параметров структуры и субструктуры ионно-плазменных конденсатов Zr-Ti-Si-N системы при высокотемпературном отжиге в вакууме и воздушной атмосфере

Parameters of structure	After deposition	$T_{an} = 300^\circ\text{C}$ vacuum	$T_{an} = 500^\circ\text{C}$ vacuum	$T_{an} = 800^\circ\text{C}$ vacuum
a_0 , nm	0,455 20	0,452 26	0,451 49	0,451 20
ϵ , %	-2,93	-2,40	-1,82	-1,01
$\langle\epsilon\rangle$, %	1,4	1,0	0,85	0,5
$A_{def. pack}$	0,057	0,085	0,107	0,155
Parameters of structure	$T_{an} = 1100^\circ\text{C}$ vacuum	$T_{an} = 300^\circ\text{C}$ air	$T_{an} = 500^\circ\text{C}$ air	
a_0 , nm	0,450 64	0,453 15	0,451 95	
ϵ , %	-1,09	-2,15	-1,55	
$\langle\epsilon\rangle$, %	0,8	0,95	0,88	
$A_{def. pack}$	0,150	0,090	0,128	

Макродеформация сжатия кристаллической решетки с увеличением температуры отжига в интервале $25...1000^\circ\text{C}$ частично релаксируют, уменьшаясь практически в три раза и достигая при $T_{an} = 1000^\circ\text{C}$ величины $\epsilon \approx -1,1\%$. Следует

отметить, что близкое к полученному при отжиге значение $\epsilon \approx -1\%$ достигается при формировании чистого упорядоченного ZrN ионно-плазменного конденсата. Определенный для ненапряженного сечения (при $\sin^2 \psi_0 = 0,43$) период решетки a_0 с увеличением температуры отжига уменьшается (табл. 3). Если такое уменьшение периода связать с упорядочением в металлической подрешетке из атомов Zr титановых атомов, имеющих меньший атомный радиус, то уменьшение от 0,4552 нм до 0,4512 нм эквивалентно изменению упорядоченного расположения от 8,5 до 19,5 титановых атомов в подрешетке Zr.

Разнонаправленное смещение дифракционных линий от плоскостей при θ - 2θ съемке (схема Брэгга-Брентано) может быть объяснено присутствием дефектов упаковки в ГЦК металлической подрешетке. Концентрация дефектов упаковки может быть оценена путем сравнения положения смещающегося пика (222) и несмещающегося пика (333) [11]. Средняя концентрация дефектов упаковки в решетке (Zr, Ti)N твердого раствора после конденсации составляет 5,7%. В результате отжига концентрация дефектов упаковки увеличивается, достигая 15,5% при $T_{\text{ан}} = 800^\circ\text{C}$.

Качественное изменение фазового состава наблюдается в конденсатах при вакуумном отжиге с $T_{\text{ан}} > 1000^\circ\text{C}$. На рис. 2 приведена характерная дифракционная кривая, полученная при 30-минутном отжиге в интервале $T_{\text{ан}} = 1100 \dots 1180^\circ\text{C}$. Видно, что кроме нитридов (Zr, Ti)N и (Ti, Zr)N присутствующих и в исходном состоянии при высокотемпературном отжиге появляются дифракционные пики от плоскостей кристаллитов оксидов циркония (ZrO_2 , JCPDS Powder Diffraction Cards. International Center for Diffraction Data 42-1164, гексагональная решетка) и титана (TiO , JCPDS 43-1296, кубическая решетка), а также кристаллизовавшейся из, исходного аморфного состояния, кристаллитов $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ фазы (JCPDS 33-1160, гексагональная решетка).

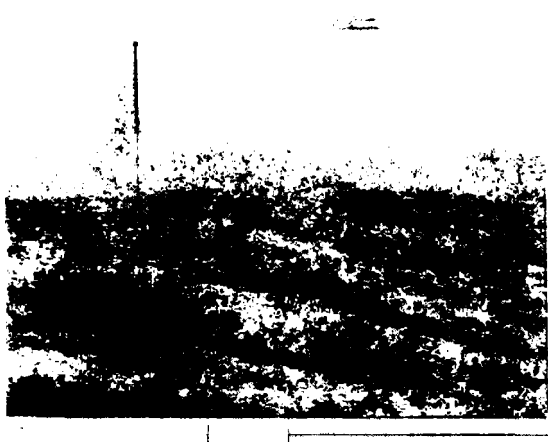


Рис. 4 Изображение сечения нанокompозитного покрытия полученного резкой фольги с помощью ионного пучка в СЭМ

На рис. 4 представлено изображение сечения нанокompозитного покрытия полученного резкой

фольги с помощью ионного пучка в электронном растровом микроскопе (покрытие с малой концентрацией Ti). Как видно из изображения в структуре не наблюдается колумнарных (столбчатых образований) и нет пор. Покрытие визуально имеет хорошее качество. Микроанализ проведенный с помощью нанопучка электронов по сечению этого покрытия показал что концентрация элементов составляющих сверхтвердые покрытия соответствует результатам EDS, RBS-анализов.

В исследуемом нанокompозитном покрытии Zr-Si-N-Ti при концентрации $5 \leq \text{Ti} < 10 \text{ at\%}$ отжи приводит к увеличению Ti в твердом растворе (Zr,Ti)N с 9 до 21 at%. Наблюдается формирование (кристаллизация) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, из аморфной фазы, что и объясняет такой большой разброс значений твердости от 36 до 55 GPa см. табл. 3 и рис. 5. На этом рисунке для сравнения представлены кривые нагрузки и разгрузки для концентрации (нанокompозита) Zr-Si-N-Ti после осаждения и последующего отжига в вакууме 550°C .

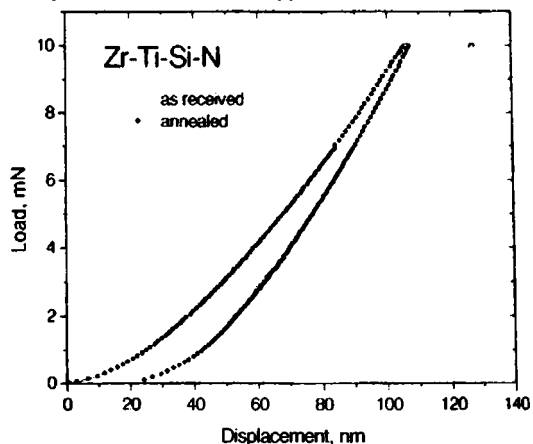


Рис. 5 Кривые «нагрузки и разгрузки» для образца с покрытием из Zr-Ti-Si-N

Как видно из результатов Н и Е, среднее значение твердости возросли до $43,5 \pm 3,5 \text{ GPa}$, при $T=300^\circ\text{C}$ а при повышении температуры отжига до 530°C возрастают до $55,3 \pm 5,8 \text{ GPa}$. Таким образом, мы считаем (как следует из результатов этой работы), что нанокompозитного покрытия с концентрацией $5 \leq \text{Ti} \leq 10 \text{ at\%}$, неоднородность значений твердости связана с неравномерностью распределения в покрытии Si, аморфного $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, силицида титана и циркония.

Выводы

Таким образом, уменьшение поступления активных кислородных атомов из атмосферы отжига при переходе от отжига на воздухе к отжигу в вакуумной атмосфере позволяет повысить стабильность фазового состава конденсата от температурной области $500 \dots 600^\circ\text{C}$ до более высокой 1000°C . Причем, в последнем случае, изменение кристаллического фазового состава, в первую очередь, определяется кристаллизацией силиконитрида и образованием кристаллитов $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ с гексагональной решеткой, а также относительно слабо выраженным процессом образования оксида ZrO_2 , не приводящим к развалу твер-

дого раствора (Zr, Ti)N, а лишь увеличивающего удельный вклад в нем титановой составляющей.

Изменения фазового состава кристаллитов, в первую очередь, определяется кристаллизацией силиконитридов (β -Si₃N₄) с гексагональной решеткой, увеличением содержания Ti в твердом растворе (Zr,Ti)N, а также образованием небольшого количества (на поверхности) ZrO₂. Отжиг в вакууме приводит к увеличению размера нанокристаллитов твердого раствора с (12±15) нм до 25 нм происходят микродеформации, релаксация которых сопровождается образованием деформационных дефектов упаковки, которые достигают величины 15,5%.

Список литературы

1. Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. // УФН. 2009. Т. 179. В. 1. С. 35-64.
2. Veprek S., Veprek-Heijman M.G.J., Karvankova P., Prochazka J. // Thin Solid Films. 2005. V. 476. P. 1-25.
3. Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д. Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев материалов. Харьков: Харьковский национальный университет; 2007. 565 с
4. Nanostructured Coating // Eds. A. Gavaleiro, J.T. De Hosson. Berlin: Springer-Verlag, 2006. 340 p.
5. Uglov V.V., Anischik V.M., Zlotski S.V., Abadias G., Dub S.N. Surf. and Coat. Tech. 2008, v.202, p. 2394-2398
6. Барвинок В.А. Управление напряженным состоянием и свойства плазменных покрытий. М.: Машиностроение; 1990. 384 с.
7. Hoang N.H., McKenzie D.R., McFall W.D., Yin Y. // J. Appl. Phys. 1996. V. 80. N. 11. P. 6279-6285.
8. Kelly P.J., Arnell R.D. // J. Vacuum. 2000. V. 56. P. 159-172.
9. Matsue T., Hanabusa T., Miki Y. // Thin Solid Films. 1999. V. 343-344. P. 257-260.
10. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. М.: Машиностроение. 2007. 496 с.
11. Вишняков Я.Д. Современные методы исследования структуры деформированных кристаллов. М.: Металлургия. 1975. 480 с.

PHASE COMPOSITION, THERMAL STABILITY, PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF SUPERHARD NANOCOMPOSITE COATINGS ON Zr-TI-SI-N BASE

A.D.Pogrebnyak^{1,6)}, O.V.Sobol²⁾, V.M.Beresnev³⁾, P.V. Turbin³⁾, S.N. Dub⁵⁾, N.A.Makhmudov⁴⁾, A.P.Shypylenko¹⁾

¹⁾Sumy Institute for Surface Modification, P.O.Box 163, 40030 Sumy, Ukraine.

E-mail: apogrebnyak@simp.sumy.ua

²⁾National Technical University, Kharkov, Ukraine

³⁾Science Center for Physics and Technology, Kharkov, Ukraine

⁴⁾Samarkand State University, Samarkand, Uzbekistan

⁵⁾Institute super-hard materials NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine

⁶⁾Sumy State University, Sumy, Ukraine

The report presents investigation results for Zr-Ti-Si-N coatings of 2.8 to 3.2 μ m thickness deposited using a vacuum-arc method with a high frequency discharge (HF). It was demonstrated that some deposition conditions formed ZrN and TiN phases (of 29 to 30GPa and 47GPa hardness, respectively) under compression deformation $\Sigma = -1.1\%$. Other deposition conditions formed ZrN, Zr₂N, Si₃N₄, TiN phases (the coating hardness reached 56GPa). It was found that annealing of steel samples coated with Zr-Ti-Si-N (72%Zr; Ti \approx 10%; Si \approx 8%; N \approx 10%) in air and in vacuum, under 850°C and 1180°C, respectively, resulted in that a grain size increased from 15nm to 25nm, and formed a thin ZrO₂ film and β - Si₃O₄ crystallites.

SEM with EDS, WDS, RBS with a microbeam, a nanobeam of electrons, nanoindentation, XRD, X-ray strain measurements (sin² ϕ -method), AES (in some cases), methods of recoil nucleus and nuclear reactions were applied for analyses. Also we applied testing of wear and corrosion in acidic medium.

СОСТАВ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЕМЫХ НА УГЛЕРОДНЫХ ПОДЛОЖКАХ ИОННО-АССИСТИРУЕМЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ПЛАТИНЫ И СВИНЦА

В.В. Поплавский, Т.С. Мищенко, В.Г. Матыс

Белорусский государственный технологический университет,

220050 г. Минск, ул. Свердлова, 13а, тел. +375-17-2271091, e-mail: vasily.poplav@tut.by

Исследован элементный состав каталитических покрытий, сформированных на стеклоглереде и графите ионно-ассистируемым осаждением (IBAD) платины и свинца из плазмы импульсного дугового разряда в режиме, при котором в качестве ассистирующих процесс осаждения используются ионы осаждаемого металла. Электрокаталитические свойства покрытий исследованы в реакции выделения водорода

Введение

Целью данной работы является исследование состава и электрокаталитических свойств покрытий, сформированных на стеклоглереде и графите путем ионно-ассистируемого осаждения платины и свинца в режиме IBAD. Формирование покрытий с применением ионных пучков обеспечивает в сравнении с традиционными способами их нанесения возможность внедрения в приповерхностный слой материала-подложки контролируемых количеств любой легирующей примеси в неравновесных условиях, что позволяет превышать предел равновесной растворимости легирующей примеси. Осаждаемые металлы в силу размерного несоответствия атомов абсолютно нерастворимы в углероде и не взаимодействуют как с углеродом, так и между собой в твердом состоянии. В то же время углеродные материалы широко используются в качестве основы электродов, на которую различными методами наносится каталитический металл с целью формирования активного слоя.

Методика исследований

Формирование покрытий осуществлено методом ионно-ассистируемого осаждения платины, а также последовательно платины и свинца на подложки из графита марки МГ-1 и стеклоглереда СУ-2000. Отличительной особенностью предложенного метода осаждения является использование в качестве ассистирующих ионов осаждаемого металла, в то время как в классическом варианте, осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с подложкой осуществляется из независимых источников и в качестве ассистирующих ионов применяются ионы инертного газа. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с атомами поверхности подложки ускоренными ионами того же металла осуществляются в экспериментальной установке соответственно из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного дугового разряда импульсного электродугового ионного источника. Частота следования импульсов разряда составляла 50 Гц; ускорение ассистирующих ионов осуществлялось напряжением 20 кВ; среднее значение плотности ионного тока составляло 4–5 мкА/см²; в рабочей камере поддерживался вакуум 10⁻² Па.

Экспериментальное исследование состава формируемых покрытий проведено методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и

рентгеновского спектрального микроанализ (РСМА), резерфордского обратного рассеяния (РОР) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС). Исследование состава и структуры покрытий методом РСМА совместно с микроскопическим анализом осуществлялось на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 5610LV. Исследование покрытий методом РОР проводилось с применением ускорителя АН-2400 (НИИ ПФП БГУ), методом РФС – на электронном спектрометре ЭС-2401.

Электрокаталитическая активность электродов с формируемыми покрытиями исследовалась в реакции выделения водорода. Катодные поляризационные кривые снимались в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 0,1 мВ/с в растворе 1 М Н₂SO₄. Исследования осуществлялись в трехэлектродной электрохимической ячейке с использованием потенциостата ПИ-50-1. В качестве рабочего электрода использован исследуемый образец; в качестве вспомогательного – платиновый электрод. Значения потенциала исследуемых электродов измерены относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены электронномикроскопические снимки покрытия, полученного последовательным осаждением на стеклоглереде платины и свинца, а на рис. 2 – результаты исследования покрытия, сформированного осаждением платины. В состав покрытий входят осаждаемые металлы, а также углерод и кислород. Покрытия повторяют макроструктуру подложки. Атомы элементов, входящих в состав покрытий распределены по поверхности практически равномерно. Имеются включения осаждаемых металлов размером ~1 мкм, обусловленные осаждением капель из дугового разряда источника.

На рис. 3 представлен спектр РОР ионов ⁴He с начальной энергией 1,5 МэВ от поверхности стеклоглереда (GC – glasslike carbon) с покрытием, сформированным осаждением платины. Слоеое содержание атомов платины в покрытии составляет 3,4·10¹⁶ см⁻²; концентрация в максимуме распределения 8 ат.%; максимум распределения находится на глубине 60 нм.

При исследовании состава покрытий и особенностей электронной структуры атомов методом РФС, установлено, что между атомами эле-

ментов, входящих в состав покрытий, имеет место электронное, в т. ч. и химическое взаимодействие. Так, атомы каталитических металлов, а также углерода и кислорода в анализируемом методом РФС слое находятся в нескольких валентных состояниях.

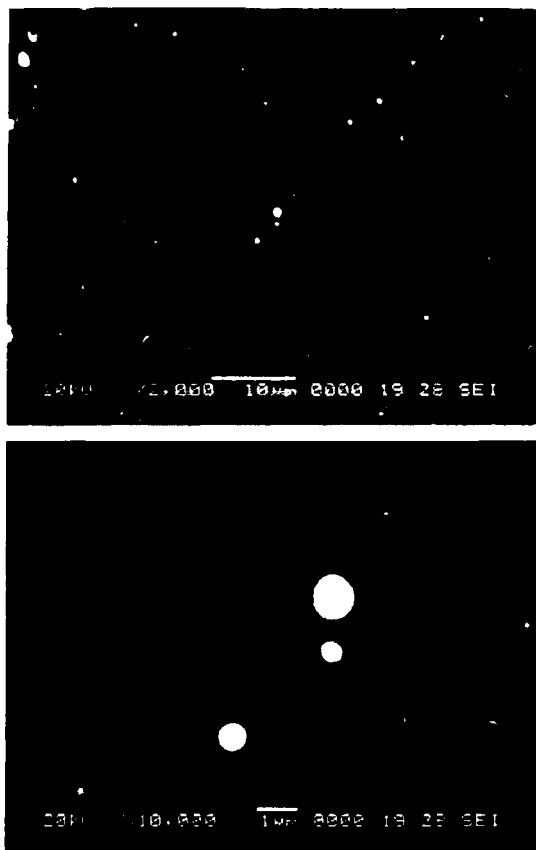


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки покрытия, сформированного последовательным осаждением платины и свинца на стеклогуглерод

На рис. 4 представлены фотоэлектронные спектры от поверхности покрытий, сформированных осаждением свинца, а также платины и свинца. Наряду с осажденными металлами в составе покрытий обнаруживаются кислород и углерод, что, как и данные, полученные другими аналитическими методами, подтверждает перемешивание компонентов в процессе ионно-ассистированного осаждения металлов в предложенном режиме. Интенсивность спектральных линий, отвечающих эмиссии электронов из атомов первого из осаждаемых металлов (платины), мала, что обусловлено меньшим его содержанием в анализируемом слое. Атомы свинца в покрытии находятся в двух валентных состояниях: в основном состоянии и в состоянии в гораздо более высокой степени окисления, что подтверждается наличием в спектрах двух спектральных дублетов в интервалах энергии связи 130–135 и 162–167 эВ, обусловленных эмиссией электронов из $Pb4f$ -уровней.

Результаты исследований электрокаталитической активности электродов на основе графита и стеклогуглерода с покрытиями, сформированными ионно-ассистированным осаждением платины,

свинца, а также последовательно платины и свинца, представлены на рис. 5, 6 в виде кривых катодной поляризации исследуемых электродов в растворе 1 M H_2SO_4 . Характеристикой активности электродов являются значения плотности тока электрохимической реакции выделения водорода при определенном значении потенциала электрода.

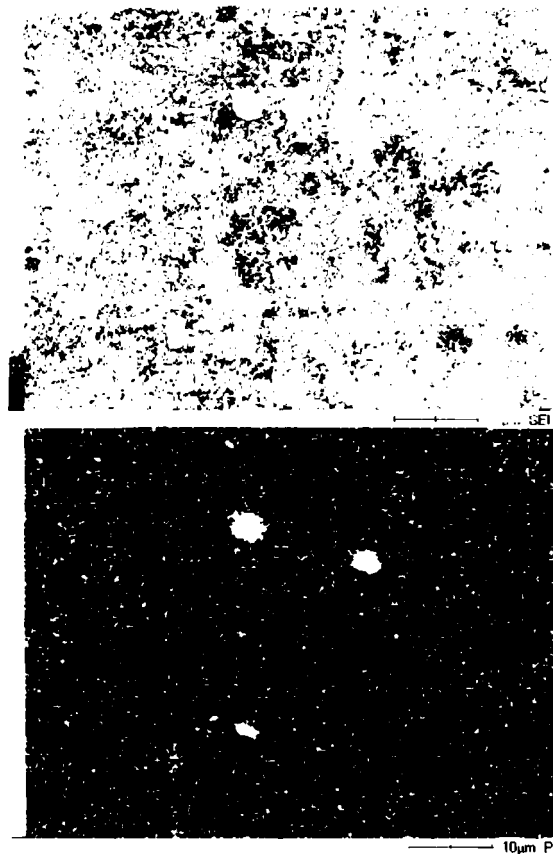


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок и распределение платины по поверхности покрытия, сформированного осаждением платины на стеклогуглерод

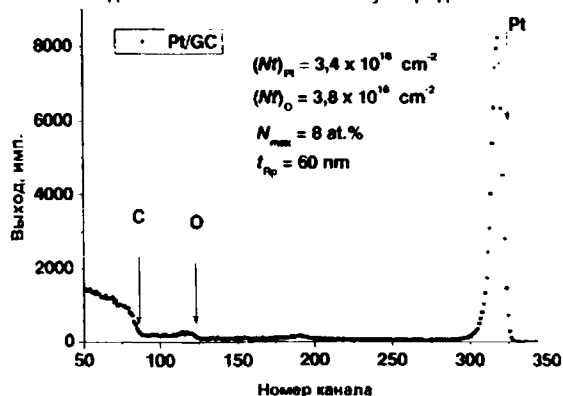


Рис. 3. Спектр РРОП ионов ^{201}Pt с начальной энергией 1,5 МэВ от поверхности стеклогуглерода (GC) с покрытием, сформированным осаждением платины

Покрытия, сформированные осаждением свинца, (рис. 5, 6, кривые 2) не приводят к увеличению активности углеродных электродов или даже уменьшают ее.

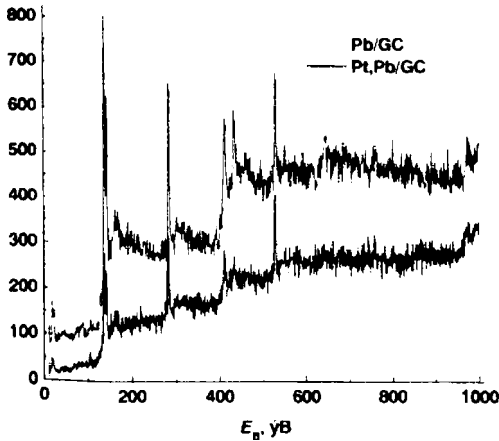


Рис. 4. Фотоэлектронные спектры покрытий, сформированных ионно-ассистированным осаждением свинца; платины и свинца на стеклогуглерод (GC)

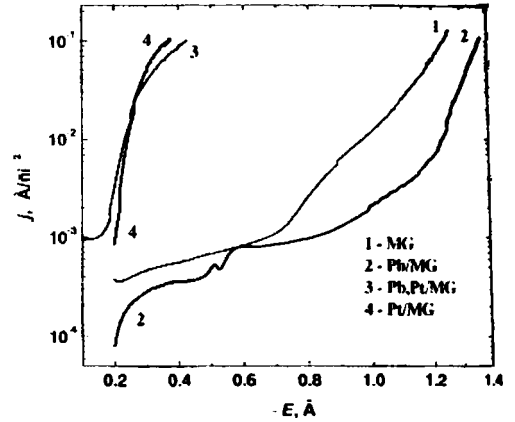


Рис. 6. Поляризационные кривые выделения водорода на электродах из графита МГ-1 (MG) с покрытиями, сформированными осаждением платины и свинца

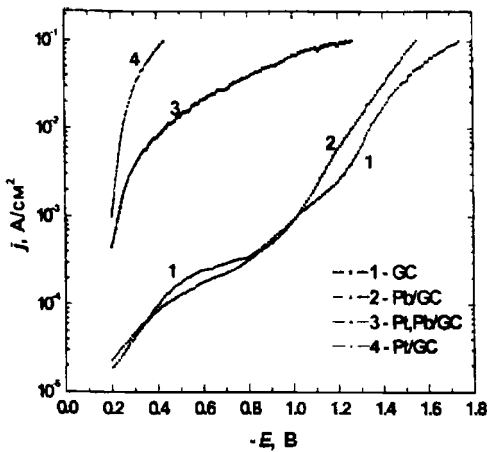


Рис. 5. Поляризационные кривые выделения водорода на электродах из стеклогуглерода (GC) с покрытиями, сформированными осаждением платины и свинца

Значительное (на 2–3 порядка) повышение активности электродов достигается при введении в состав покрытий платины (рис. 5, 6, кривые 4). Дополнительное осаждение свинца почти не влияет на активность графитового электрода (рис. 6, кривая 3) и несколько уменьшает активность электрода на основе стеклогуглерода (рис. 5, кривая 3).

Заключение

Исследованы покрытия, формируемые на стеклогуглероде и графите ионно-ассистированным осаждением платины и свинца из плазмы импульсного дугового разряда в режиме, при котором в качестве ассистирующих процесс осаждения используются ионы осаждаемого металла. В состав покрытий входят осаждаемые металлы (платина, свинец), материал углеродной подложки, а также кислород. Атомы элементов, входящих в состав покрытий, распределены по поверхности практически равномерно; кроме того, из дугового разряда источника осаждаются капли металла диаметром порядка нескольких микрометров, покрывающие менее 1% площади. Слоевое содержание атомов платины в исследуемых покрытиях составляет $\sim 3,4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$. Между атомами элементов, входящих в состав покрытий, имеет место интенсивное перемешивание, а также электронное взаимодействие.

Электрокаталитическая активность покрытий существенно зависит от природы осаждаемых металлов. Высокая каталитическая активность в реакции выделения водорода достигается на углеродных электродах с покрытиями, сформированными ионно-ассистированным осаждением платины.

Работа выполнена в рамках Государственной программы прикладных научных исследований Республики Беларусь «Водород».

COMPOSITION AND ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF COATINGS PREPARED WITH THE USE OF ION BEAM ASSISTED DEPOSITION OF PLATINUM AND LEAD ON CARBON SUBSTRATES

Vasily Poplavsky*, Tatsiana Mishchenko, Vladimir Matys
Belarusian State Technological University,

220050 Minsk, Sverdlov St. 13a, phone: +375-17-2271091, *e-mail: vasily.poplav@tut.by

Composition of the catalytic coatings prepared by ion-beam assisted deposition (IBAD) of platinum and lead on glasslike carbon and graphite substrates was investigated. The distinctive feature of this method is the use of depositing metal ions as assisted ions. Deposition of each metal was carried out in successively from neutral fraction of vapor and ionized plasma of vacuum electric arc between the working electrodes of the depositing metal. Electrocatalytic activity of the coatings was investigated in the reaction of hydrogen evolution.

ТВЕРДОСТЬ ПОКРЫТИЙ TiN, СФОРМИРОВАННЫХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ ПЕРЕМЕННОЙ ПЛОТНОСТИ

В.В. Углов¹⁾, С.В. Злоцкий¹⁾, Х. Комста²⁾

¹⁾ Белорусский государственный университет, 220030, г. Минск, пр. Независимости, 4.
Тел. (017) 209-55-12, факс (017) 209-55-12, e-mail: uglov@bsu.by

²⁾ Люблинский технический университет, Люблин, (Польша)

Покрытия TiN, сформированы методом вакуумно-дугового осаждения при воздействии плазменного потока титана переменной плотности. Установлено, что изменение плотности плазменного потока титана в процессе осаждения позволяет варьировать микроструктуру покрытий по глубине. Обнаружено увеличение твердости покрытия TiN, сформированного при уменьшении плотности плазменного потока ($25,0 \pm 0,2$ ГПа) по сравнению с покрытием, полученным при стационарных условиях осаждения ($23,6 \pm 0,3$ ГПа). Выявлено градиентное по глубине распределение твердости покрытий TiN, сформированных при изменении плотности плазменного потока титана. Установлена взаимосвязь между твердостью и микроструктурой покрытий.

Введение

Твердые тонкопленочные покрытия на основе нитридов переходных металлов сформированные методами физического осаждения покрытий (ФОП) широко используются для защиты режущего инструмента. Среди этих материалов наиболее широко изучен нитрид титана TiN, синтезированный различными методами ФОП, включающими и метод вакуумно-дугового осаждения. В большинстве исследований нитрид титана, осажденный на стальных и твердосплавных подложках, представляет собой однофазное покрытие TiN с ГЦК решеткой и сильно выраженной столбчатой структурой роста [1,2].

Поиск специальных материалов с повышенными физико-механическими свойствами требует разработку новых технологий и методов их получения. Метод вакуумно-дугового осаждения обеспечивает широкое варьирование микроструктуры и твердости покрытий путем изменения размера зерен, кристаллографической ориентации, дефектов решетки, текстуры, а также морфологии поверхности и фазового состава. Метод позволяет управлять плотностью плазменных потоков в процессе осаждения для формирования требуемого распределения состава и структуры по глубине [3,4]. Данная работа посвящена исследованию микроструктуры и твердости покрытий TiN, сформированных методом вакуумно-дугового осаждения при воздействии плазменных потоков переменной плотности.

Методика эксперимента

Покрытия TiN синтезировали методом конденсации с ионной бомбардировкой поверхности образцов при воздействии плазменного потока титана переменной плотности в остаточной атмосфере азота. В качестве подложек использовали монокристаллический кремний с ориентацией (001) и углеродистую сталь Ст3 ($< 0,18$ вес. % С). Перед осаждением поверхность подложек обрабатывали ионами хрома в течении одной минуты при потенциале подложки – 1 кВ, токе горения дуги хромового катода 100 А и давлении в камере 10^{-3} Па. Эта обработка обеспечивала нагрев подложки до 450–500 °С.

Покрытия TiN получали при изменении плотности плазменного потока титана в процессе осаждения путем изменения тока горения дуг титанового катода (таблица). Были также сформированы покрытия при постоянной плотности плазменных потоков (режим РЗ). Покрытия осаждали при потенциале на подложке –120 В и давлении газа азота в вакуумной камере 10^{-1} Па. Общее время осаждения составляло 135 (режим Р1, Р2) и 180 мин (режим РЗ). Толщина сформированных покрытий составила 0,6–0,7 мкм (таблица). Плотность плазменных потоков титана и хрома определяли как плотность соответствующего ионного тока, т.к. для метода вакуумно-дугового осаждения тугоплавкие металлы характеризуются высокой степенью ионизации испаренного материала (до 100 %) [5]. Плотности ионных токов титана оценивались как отношение ионных токов к площади подложек и составили от 2,5 до 7,6 мА/см² (60–100 А).

Таблица
Режимы осаждения, толщина и твердость покрытий TiN

№ режима	Ток горения дуги катода титан, А	Толщина, мкм	Твердость покрытия, ГПа
P1	100-60	$0,7 \pm 0,1$	$25,0 \pm 0,2$
P2	60-100	$0,6 \pm 0,1$	$20,2 \pm 0,9$
P3	100	$0,6 \pm 0,1$	$23,6 \pm 0,3$

Микроструктура скола покрытий изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S806.

Измерения твердости при наноиндентировании проводились на наноиндентометре Nano Indenter II фирмы MTS Systems, США оснащенном алмазным индентором (индентор Берковича) с радиусом закругления 220 нм. Максимальная нагрузка составляла 50 и 2 мН. Твердость усреднялась по пяти измерениям. Значения твердости рассчитывались исходя из методики Оливера и Фара [6].

Результаты и обсуждение

Растрово-электронно-микроскопические исследования сколов покрытий TiN показали, что

сформированные покрытия характеризуются плотной мелкодисперсной структурой роста, без видимых пор и трещин (рис.1).

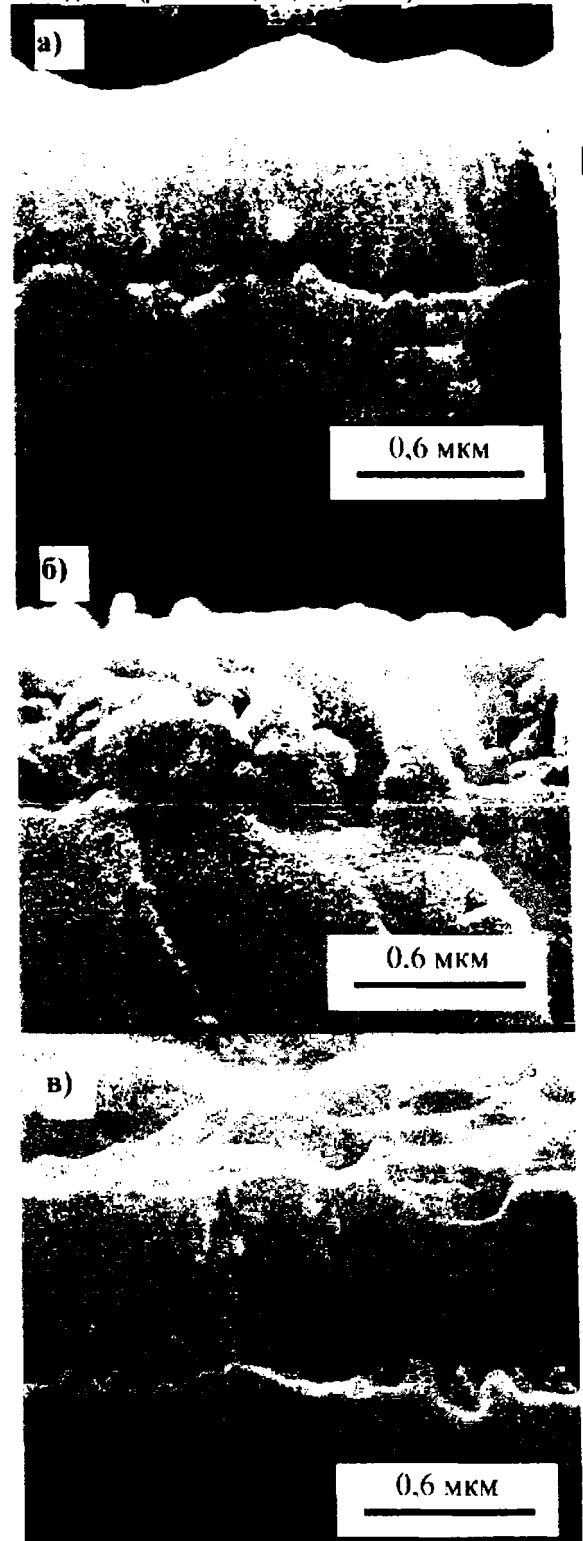
Обнаружено, что для режима P1 и P3 характерно формирование столбчатой структуры роста, представляющей собой сросшиеся кристаллиты в виде столбцов перпендикулярно поверхности покрытия (рис.1а, в). Поперечный размер столбцов покрытия TiN (режим 1) составляет 75-85 нм. Столбцы состоят из кристаллитов с размером менее 35 нм. При этом столбцы характеризуются прерывистой структурой, что обусловлено изменением скорости роста зерен при изменении плотности потока. Стоит также отметить уменьшение размера зерен от границы покрытие-подложка к поверхности (от 85 до 40 нм), при этом к поверхности покрытия столбчатость зерен проявляется более четко, чем у подложки (рис. 1а). Для покрытия, сформированного при стационарных условиях осаждения (режим P3) столбцы более выражены и остаются непрерывными от подложки к поверхности покрытия (рис. 1в). Поперечный размер столбцов составляет 50-60 нм. Для режима P2 наблюдается формирование равноосной структуры роста, размером гранул которой увеличивается от 120 до 180 нм к поверхности покрытия.

Изменения микроструктуры покрытий можно интерпретировать согласно диаграмме Тортона-Мессира [7], согласно которой для постоянного режима осаждения происходит формирование плотной столбчатой структуры (рис.1в). Для режима P1, сформированного при уменьшении плотности плазменного потока, у подложки формируется слабая столбчатая структура частично переходящая в гранулярную, что связано с повышением количества центров зародышеобразования (высокая плотность плазменного потока) и разрушением столбцов ионной бомбардировкой. С уменьшением энергии плазменного потока микроструктура покрытия переходит в ярко выраженную столбчатую (рис. 1а), что обусловлено уменьшением ионной бомбардировки столбцов. В тоже время уменьшение энергии плазменного потока приводит к снижению температуры формирования покрытия, что обуславливает уменьшение размера зерен до 40 нм. Для режима P2, сформированного при увеличении плотности плазменного потока, в процессе осаждения формируются равноосные кристаллы (рис. 1в), образование которых связано с ломкой ионной бомбардировкой столбчатой структуры, что приводит к увеличению центров зародышеобразования, рекристаллизации и замедлению роста столбцов в покрытии.

Таким образом, изменение плотности плазменного потока титана в процессе осаждения позволяет варьировать микроструктуру покрытий по глубине.

Изменение микроструктуры покрытий оказывает значительное влияние на их твердость. Рассмотрим изменение истинного значения твердости покрытий TiN от режимов осаждения, рассчитанной согласно модели [8]. Обнаружено, что твердость покрытия TiN, сформированных при уменьшении плотности плазменного потока (ре-

жим P2, 25,0±0,2 ГПа), превышает твердость системы, полученной при стационарных условиях осаждения (режим P3, 23,6±0,3 ГПа). Повышение



а – режим P1; б – режим P2; в – режим P3
Рис. 1. Микроструктура скола покрытий TiN на подложке из монокристаллического кремния

твердости обусловлено формированием прерывистой столбчатой структуры роста зерен (дополнительные межзеренные границы) и уменьшением их размера (эффект Холла-Петча) (рис. 1а).

Для режима P2, при увеличении плотности плазменного потока титана, формируется менее плотная микроструктура покрытий (уменьшение энергии бомбардирующих ионов) и образуется крупнозернистая гранулярная структура роста (рис. 1б), что приводит к значительному снижению твердости покрытия (таблица).

Полученные значения твердости являются усредненными по толщине покрытий. Для более детального исследования поведения твердости с глубиной проводилось индентирование образцов при максимальной нагрузке 2 мН.

Обнаружено градиентное распределение твердости по глубине (рис. 2) покрытий TiN, сформированных при изменении плотности плазменного потока титана (режим P1, P2). Так уменьшение плотности потока титана приводит к небольшому росту к поверхности твердости покрытия (рис.2, режим P1), а увеличение – к значительному снижению твердости (рис.2, режим P3). При этом твердость покрытий, сформированных при постоянных условиях, не меняется с глубиной (рис.2, режим P2).

Такое поведение твердости по глубине можно объяснить изменением микроструктуры покрытий при переменной плотности потока титана. При уменьшении плотности потока формируется слабая столбчатая структура роста переходящая в более выраженную и дисперсную структуру у поверхности (рис.1а), что обуславливает эффект роста твердости к поверхности покрытия (рис.2, режим P1). Уменьшение же плотности потока титана приводит к формированию менее плотной структуры и увеличению размера зерен (рис.1б), что способствует резкому снижению твердости покрытия (рис.2, режим P2). При постоянной плотности потока титана формируется однородная по глубине, столбчатая структура роста (рис.1в), что приводит к постоянному распределению твердости по глубине.

Заключение

Установлено, что изменение плотности плазменного потока титана в процессе осаждения позволяет варьировать микроструктуру покрытий TiN по глубине. Обнаружено увеличение твердости покрытия TiN, сформированного при уменьшении плотности плазменного потока ($25,0 \pm 0,2$

ГПа) по сравнению с покрытием, полученным при стационарных условиях осаждения ($23,6 \pm 0,3$ ГПа). Выявлено градиентное по глубине распределение твердости покрытий TiN, сформированных при изменении плотности плазменного потока титана.

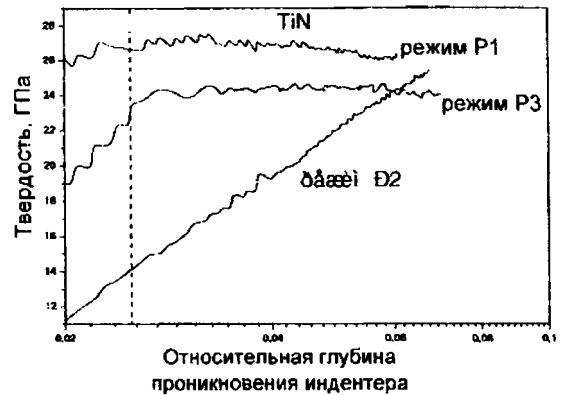


Рис. 2. Распределение твердости в покрытиях TiN на стальной подложке

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Ф08-250).

Список литературы

1. Martin P.J., McKenzie D.R., in: Boxman R.L., Martin P.J., Sanders D.M. (Eds.), *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology*, Noyes, Park Ridge, NJ, 1995, p. 467.
2. Zhitomirsky V.N., Grimberg I., Joseph M.C., Boxman R.L., Weiss B.Z., Matthews A., Goldsmith // *Surface and Coating Technology*, 1998, V.108-109, P.160.
3. Анищук В.М., Углов В.В., Злоцкий С.В. // *Перспективные материалы*, 2004, №2, с. 60.
4. Uglov V.V., Anishchik V.M., Zlotski S.V., Abadias G. and Dub S.N. // *Surface and Coatings Technology*, 2005, V. 200, is. 1-4, p. 178.
5. Eizner B.A., Markov G.V., Minevich A.A. // *Surface and Coatings Technology*, 1996, V.79, p. 178.
6. Oliver W. C., Pharr J. M. // *Journal of Material Research*, 1992, Vol.7, 6, p. 1564.
7. Thorton J.A., Hoffman D.W. // *Thin Solid Films*, 1989, V.171, P.5.
8. Tuck J.R., Korsunsky A.M., Bhat D.G., Bull S.J. // *Surface and Coatings Technology*, 2001, V.139, p. 63.

HARDNESS OF TiN COATINGS, FORMED UNDER THE INFLUENCE OF THE PLASMA FLOWS OF THE VARIABLE DENSITY

V.V. Uglov¹⁾, S.V. Zlotski¹⁾, H. Komsta²⁾

¹⁾ Belarusian State University, 220030 Minsk, Nezavisimosty av. 4. Tel. (017) 209-55-12, fax (017) 226-55-52, e-mail: uglov@bsu.by

²⁾ Lublin University of Technology, Lublin, Poland

TiN coatings are formed by the method of vacuum-arc deposition under the influence of the titanium plasma flows of variable density. It is established that a change of the plasma flow density of titanium in the deposition process makes it possible to vary the microstructure of coatings in the depth. An increase in the hardness of coating TiN ($25,0 \pm 0,2$ GPa), formed with the decrease of the of plasma flow density, in comparison with the coating ($23,6 \pm 0,3$ GPa), obtained with the stationary conditions for deposition, is discovered. The distribution of the hardness of TiN coatings gradient in the depth, formed with a change in the plasma flow density of titanium, is observed. The interrelation between hardness and microstructure of coatings is established.

О РОЛИ ПРЕДИМПУЛЬСА В ПРОЦЕССАХ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ И ФРАКТАЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА ПРИ АБЛЯЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МИШЕНИ СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

А.Р. Фадиян, А.П. Зажогин

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, 220030,
пр-т Независимости 4, тел. 2095556, e-mail: zajogin_an@mail.ru

Для установления условий оптимального влияния дополнительного лазерного импульса на целенаправленное формирование компонентного и зарядового состава приповерхностной лазерной плазмы проведены исследования ее методом лазерной искровой спектроскопии (лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектрометр LSS-1). Динамика напыления на поверхность стекла наночастиц Си исследована при воздействии серии одиночных и сдвоенных лазерных импульсов на медную мишень, установленную под углом 30 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 2,5 мм. Энергия каждого импульса излучения = 55 мДж, а временной интервал между сдвоенными импульсами – 10 мкс. На примере синтеза тонкопленочных медных металлических покрытий показано, что использование высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов позволяет проводить лазерное напыление тонких пленок на стекло непосредственно в воздухе, снижая до приемлемого уровня негативное воздействие окружающей атмосферы на процессы осаждения (торможение осаждаемых частиц, внедрение атмосферных газов в объем пленки и т.д.).

Введение

Лазерная абляция твердых тел наносекундными импульсами умеренной интенсивности используется во многих научных и практических приложениях. Импульсное лазерное напыление широко используется для формирования тонкопленочных структур и покрытий из самых различных материалов. Физические процессы, связанные с образованием приповерхностной лазерной плазмы, разлетом ее и осаждением на подложке настолько многофакторны, что не удается получить достаточно простых закономерностей, описывающих эти процессы. Так в частности методу импульсного лазерного напыления присущи некоторые недостатки, одним из которых является образование микрокапель (0,1-1 мкм) при абляции мишеней [1]. Анализ и целенаправленное изменение компонентного, зарядового и энергетического распределения состава лазерного факела возможно на основе дополнительного воздействия на первичную плазму дополнительного лазерного воздействия. При использовании схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа [2], контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц плазмы и управлением составом плазмы, направляемой на подложку.

Абсолютное большинство известных методик лазерного напыления тонких пленок предполагает использование вакуумной камеры. Это делается, прежде всего, чтобы избежать торможения испаряемых частиц молекулами воздуха, а также с целью жесткого контроля состава и давления газовой смеси, участвующей в процессе осаждения. Разрабатываемый в данной работе альтернативный подход основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) исходной мишени непосредственно в воздухе. Возникающий в этом случае относительно небольшой (порядка несколько мм) плазменный факел характеризуется высокой температурой и давлением, поэтому он

вполне способен обеспечить интенсивный поток частиц желаемой (высокой) энергии на близко расположенную подложку при минимальном влиянии окружающей атмосферы. Заметим, что с технологической точки зрения отказ от вакуумного оборудования представляется весьма желательным, поскольку позволяет не только упростить и удешевить процесс, но и существенно расширяет возможности нанесения покрытий на изделия большого размера и/или сложной геометрии

Основная часть

В большинстве исследований двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии (ЛАЭС) используется коллинеарная, или коаксиальная, конфигурация совмещения, когда первый и второй лазерные импульсы фокусируются в одном и том же положении на поверхности образца. Такая конфигурация наиболее распространена, поскольку она наиболее пригодна для ориентации лазерных импульсов при проведении анализа на месте и в оперативном режиме [3]. Первый импульс обеспечивает лазерную искровую плазму (ЛИП), которая фактически эквивалентна искре при моноимпульсной ЛАЭС, со сравнимым абляционным факелом, составом, температурой, сравнимой плотностью электронов и скоростью затухания. Второй импульс, который обычно следует после некоторого времени задержки t_d (вплоть до 100 мкс), вызывает абляцию дополнительного материала и порождает двухимпульсную ЛИП с совершенно иными физическими свойствами.

Так как быстро нагревающийся твердотельный, жидкий или газообразный образец около фокального объема расширяется со скоростью в несколько раз превышающей скорость звука, он выталкивает вперед окружающую атмосферу. До того, как плазма остынет и диффузия окружающей атмосферы сможет диффундировать в объем, находящийся под воздействием ударной волны, этот почти мгновенный нагрев и расширение предположительно оставляют за собой область с

весьма повышенной температурой, несколько повышенным давлением и сильно сниженной плотностью атмосферного окружения.

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

Для более детального анализа эффекта действия второго импульса на процессы в приповерхностной плазме изучена динамика свечения атомных и ионных линий алюминия при различных временных интервалах между лазерными импульсами. В качестве типичного примера на рис.1 приведены зависимости интенсивности атомных и ионных линий алюминия от величины временного интервала между импульсами. Задержка первого импульса постоянна и равна 130 мкс, и при энергии импульсов накачки 15 Дж энергия импульсов излучения равна 55 мДж. Размер пятна повреждения 180 мкм. Как видно из рис. 1, интенсивность линий в спектре / при увеличении задержки возрастает, примерно на порядок и больше, особенно для слабых. Величина / двухзарядных ионов Al III достигает максимума при временных интервалах между сдвоенными импульсами порядка 10–15 мкс, в то время как для однозарядных – в интервале 5–10 мкс [4].

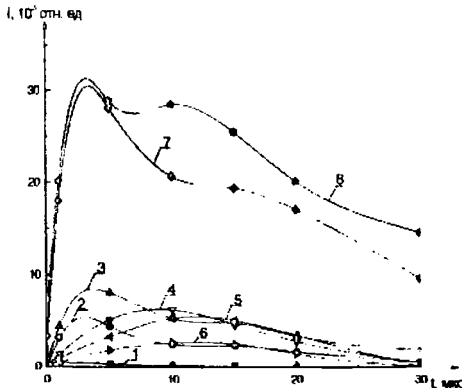


Рис. 1. Зависимости интенсивности линий алюминия от временного интервала между импульсами: 1 – Al II (281,5), 2 – Al I (308,2), 3 – Al I (309,3), 4 – Al II (358,6), 5 – Al III (360,1), 6 – Al III (361,2), 7 – Al I (394,3), 8 – Al I (396,1).

Из полученных результатов видно, что переход к плазменному испарению вещества при наносекундных лазерных импульсах, позволяет достичь высоких температур лазерного факела до $5 \dots 10 \cdot 10^4$ К в атмосфере воздуха, что в свою очередь способствует ускоренному движению многозарядных ионов. Плазменные образования в этом случае имеют вполне закономерную, упорядоченную пространственно-временную структуру факелов. Использование полученных закономерностей позволяет разрабатывать методики

лазерного плазмохимического напыления с одновременным анализом напыляемой пленки.

Динамика напыления на поверхность стекла наночастиц Si исследована при воздействии серии одиночных и сдвоенных лазерных импульсов на медную мишень, установленную под углом 30 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 2,5 мм. Энергия каждого импульса излучения – 55 мДж, а временной интервал между сдвоенными импульсами – 10 мкс.

Одна из основных проблем в экспериментах по осаждению металлических кластеров на поверхность – это дальнейшая судьба кластеров. При этом частицы сразу после падения на поверхность могут фрагментировать или частично проникать в глубь этой поверхности, а в дальнейшем диффундировать по поверхности с образованием нанокластеров, фрагментов и фракталов [5].

Изображения поверхности стекла с нанесенными медными покрытиями, увеличенные с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4 в 150 раз, приведены на рис. 2.

При напылении меди 600-ми одиночными лазерными импульсами на поверхность полированного стекла появляется тонкая пленка с очень маленькими частицами (см. рис. 2а). Фотографии при напылении меди сдвоенными лазерными импульсами с межимпульсным временным интервалом 10 мкс приведены на рис.2б. При напылении меди 600-ми сдвоенными лазерными импульсами на поверхность полированного стекла, появились только фракталы размером до 70 мкм и высотой 9 мкм, с общей площадью напыления 4500 на 6000 мкм, но капельных частиц не наблюдается.

а

б

в

Рис.2. Изображение поверхности стекла после напыления меди 600-ми лазерными импульсами на: а – одиночными и б - сдвоенными на полированную, в – сдвоенными на матированную поверхности

При напылении меди 600 сдвоенными лазерными импульсами на поверхность матового стекла, появилась тонкая пленка с малыми фракталами размером до 25 мкм и высотой 13 мкм, и частицами до 15 мкм с площадью 2500 на 3500 мкм (см. рис. 2в).

Таким образом, как видно из рис.2, воздействие на мишень второго импульса с задержкой в интервале 10 мкс, приводит к существенному увеличению поступления вещества в плазму и естественно на поверхность стекла. При нулевой задержке (одиночный импульс) интенсивность воздействия существенно уменьшается рис.3а.

Адгезия напыленного покрытия к поверхности стекла довольно низкая, в тоже время спектральный анализ очищенной поверхности стекла показал наличие в структуре стекла меди.

Замеченные явления свидетельствуют о том, что на поверхности стекла не накапливается капельная фаза, а формируются фрактальные структуры различной размерности, вплоть до макрофракталов. Последнее явление можно по-видимому объяснить тем фактом, что в экспериментах по формированию тонких пленок под действием мощных наносекундных потоков энергии (действие второго импульса) наблюдается очень высокая подвижность атомов с эффективным коэффициентом диффузии на уровне $10^{-2} - 10^{-4}$ см²/с, что на несколько порядков превышает коэффициенты диффузии атомов в жидких металлах. Для объяснения этого явления рассматривались различные механизмы миграции атомов, такие как диффузия и термодиффузия в расплавленном поверхностном слое образца, гидродинамическое перемешивание, сегрегация примеси в движущемся фронте затвердевания [6]. Однако расчеты переноса атомов по рассмотренным механизмам дают, как правило, заниженный по сравнению с экспериментом результат. Поэтому необходим дальнейший поиск каналов переноса вещества при воздействии концентрированных импульсных потоков излучения.

Заключение

На примере синтеза тонкопленочных металлических покрытий показано, что использование

высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов позволяет проводить лазерное напыление тонких пленок на стекло непосредственно в воздухе, снижая до приемлемого уровня негативное воздействие окружающей атмосферы на процессы осаждения (торможение осаждаемых частиц, внедрение атмосферных газов в объем пленки).

Показано, что судьба и размер частиц Си, напыленных на поверхность стекла, существенно зависит и от вида обработки поверхности стекла.

Усиление при двухимпульсной ЛАЭС может позволить этому методу реализоваться как средству быстрого, дистанционного многокомпонентного прямого анализа на месте напыления. Лучшее понимание источников двухимпульсного усиления поможет определить среду и анализы, при которых можно ожидать усиленную эмиссию и расширенные пределы обнаружения. В целом положительные результаты первых экспериментов следует рассматривать в качестве основы для дальнейшей работы по усовершенствованию процесса безвакуумного лазерного напыления и оптимизации технологических параметров. Возможно также существенное расширение круга осаждаемых покрытий.

Список литературы

1. Жерихин А.Н. Лазерное напыление тонких пленок. Итоги науки и техники. Серия: Проблемы лазерной физики. – М.: ВИНТИ, - 1990 – 107 с.
2. Сухов Л.Т. Лазерный спектральный анализ. – Новосибирск. Наука. - 1990 – 140 с.
3. Scaffidi J., Angel S. M., Cremers D. A. Emission Enhancement Mechanisms in Dual-Pulse LIBS. // *Anal. Chem.* – 2006. – №1. – P.25.
4. Зажогин А.П., Фадажан А.Р.. Исследование динамики процессов абляции и развития приповерхностной лазерной плазмы сплавов алюминия сдвоенными лазерными импульсами. // *Вестник БГУ. Серия 1.* – 2008. – №3. – С. 15.
5. Каск Н.Е., Мичурин С.В., Федоров Г.М. Фрактальные структуры в лазерном факеле. // *Квантовая электроника.* – 2003 – 33. №1 – С.57.
6. Кривобоков В.П., Пащенко О.В., Салульская Г.А. // *ЖТФ.* – 1994 – Т.64. В. 5. – С. 37.

THE ROLE OF PRELIMINARY PULSE IN THE NANOPARTICLE AND FRACTAL FORMATION PROCESSES ON GLASS SURFACE DUE TO ABLATION OF METAL TARGET BY DOUBLE LASEER PULSES

A.R. Fadajan, A.P. Zajogin

Belarusian State University, 4 Pr. Nezavisimosti, 2220030 Minsk, Beklarus, phone 2095556, e-mail: zajogin_an@mail.ru

To establish the conditions for the optimum effect of an additional laser pulse on the purposeful formation of elemental and charge composition of the surface laser plasma, it has been studied by the laser spark spectrometry method using a LSS-1 laser atomic-emission multichannel spectrometer. Dynamics of Cu nanoparticles evaporation on glass surface has been studied by the action of a series of single and double laser pulses on a copper target positioned at an angle of 30° to the incident radiation and substrate at a distance of 2.5 mm. The energy of each pulse was about 55 mJ, interpulse interval – 10 μs. Based on synthesis of thin-film copper coatings, it has been demonstrated that with the use of high-power double laser pulses one can perform laser evaporation of thin films onto glass directly in the air, lowering the adverse effects of the surrounding medium on the deposition processes (deceleration of the deposited particles, introduction of atmospheric gasses into the film, etc.) to an acceptable level.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМБИНИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МОЛИБДЕНА, НИКЕЛЯ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

В.В. Чаевский, В.В. Дроздович

Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Беларусь, тел. +37517-2271091, e-mail: doctorv_ch@mail.ru

Мо-покрытия были сформированы методом КИБ на Ni-поверхностях. Комбинированные композиционные, в том числе содержащие УНМ гальванические никелевые, и ионно-плазменные Мо-покрытия содержат отдельную конденсированную фазу α -Мо с ОЦК структурой. Композиционные Мо / Ni-УНМ покрытия на стали Ст3 образуют фрагментарно твердый раствор (Ni,Mo) в Ni-матрице. Такие покрытия исключают процессы наводороживания никелевой и стальной основ в щелочном и хлоридном электролитах и обладают повышенными электрокаталитическими свойствами при выделении водорода и кислорода. Наличие углеродных наноматериалов в композиционных покрытиях является причиной активного поглощения водорода после катодной поляризации.

Введение

В качестве конструкционных материалов в машиностроении и технике широко используются такие металлы как никель, титан, алюминий, молибден и др., которые несмотря на удачное сочетание их физико-химических и механических свойств нуждаются в защите поверхности для расширения области практического применения. Среди известных методов нанесения защитных покрытий на вышеуказанные материалы большое распространение получил метод конденсации вещества с ионной бомбардировкой (метод КИБ) [1]. Ионно-плазменные покрытия на основе Ti, Cr, Mo и др., обладающие высокими физико-механическими свойствами, широко используются в промышленности. Нанесение таких покрытий на детали машин и механизмов, технологического инструмента, работающих при высоких нагрузках, позволяет существенно увеличить ресурс их работы. Однако для таких покрытий, практически не изучены их антикоррозионные и, тем более, электрохимические свойства. Кроме того, известно, что термический сплав Ni-Mo используется как высокоэффективное электрокаталитическое покрытие в качестве подслоя для многослойных катализаторов, как составная часть ренеевских сплавов Ni-Al-Mo, Ni-Mo-Ti-Al и др. [2]. В последнее время особое внимание в этом направлении уделяется углеродным наноматериалам (УНМ), т.к. композиты на их основе являются перспективными для обратной водородной реакции [3].

Методика эксперимента

Двухслойные Ni-Mo покрытия синтезировались путем электролитического осаждения гальванического никеля толщиной до 10 мкм на сталь Ст3 и последующего нанесения методом КИБ молибдена толщиной 1-2 мкм. Исследовались также ионно-плазменные Мо-покрытия, нанесенные на никелевую фольгу и на композиционные электролитические покрытия (КЭП) никеля, содержащие УНМ, осажденные на сталь Ст3.

Мо-покрытия осаждались на никелевую поверхность методом КИБ на установке ВУ-2МБС в два этапа. Проводилась предварительная обработка ионами молибдена в вакууме 10^{-3} Па при отрицательном потенциале подложки 1 кВ. Затем

покрытия наносились при токе горения дуги катода 180 А и опорном напряжении $U_{оп} = 120$ В в атмосфере азота при давлении 10^{-1} Па. Температура при осаждении соответствовала 400-450 °С.

Получение гальванического никеля, а также гальванического никеля с УНМ осуществлялось по стандартной методике с использованием стандартных растворов при плотностях тока 3-5 А/дм², времени получения – 9 мин., кислотности раствора – 4-5 рН. В качестве инертной фазы КЭП Ni-УНМ использовались наноуглеродные материалы насыпной плотностью до 0,8 г/см³, состоящие из аморфного углерода (не менее 59 весовых %), углеродных нановолокон диаметром 20-40 нм, длиной 1-15 мкм и многостенных углеродных нанотрубок диаметром 20-80 нм и длиной 1-10 мкм, полученные из метано-воздушной смеси в неравновесной плазме высоковольтного разряда при атмосферном давлении в присутствии катализаторов.

Морфология сформированных покрытий и элементный состав полученных соединений определялся методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1455VP. Фазовый состав полученных покрытий исследовался методом рентгеноструктурного анализа (РСА) при помощи дифрактометра ДРОН-4.0.

Электрокаталитические свойства полученных образцов изучались вольтамперометрически с линейной разверткой потенциала в 1М КОН среде при температуре $t = 20$ °С.

Результаты и обсуждение

Методом РСА обнаружено (рис. 1), что при КИБ осаждении молибдена на Ni-фольгу и гальваническое Ni-покрытие образуется фаза α -Мо с текстурой (200), формирование которой обусловлено ростом зерен в направлении плазменного потока.

При осаждении молибдена на КЭП Ni-УНМ формируется фрагментарный твердый раствор внедрения молибдена в никелевой матрице композиционного электролитического покрытия со значительным преобладанием Ni-компоненты, что подтверждается данными РСА (рис. 2, 3), показывающим смещение положения дифракционных максимумов.

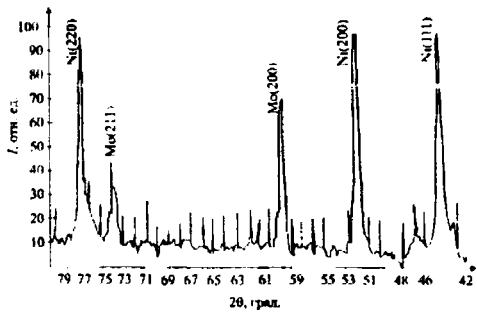


Рис. 1. Рентгенограмма Ni-фольги с Mo-покрытием

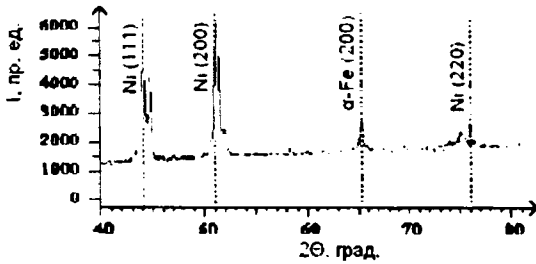


Рис. 2. Рентгенограмма системы Ст3/ КЭП Ni-УНМ

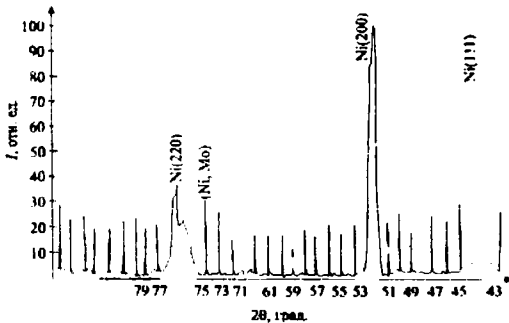


Рис. 3. Рентгенограмма системы Ст3/ КЭП Ni-УНМ / Mo-покрытие

Сочетание методов РМА и РСМА позволило выявить морфологию и распределение элементов по поверхности покрытий (рис. 4, 5).

Для ионно-плазменных покрытий на основе молибдена, характерно наличие сквозных пор, выступающих при воздействии агрессивных сред типа 3% NaCl в качестве очагов коррозии (рис. 4).

Данные РСМА (рис. 5) подтверждают наличие фаза α-Mo в покрытиях.

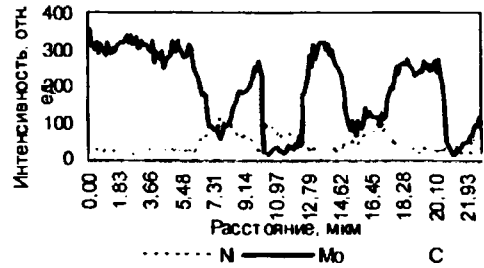
Кроме того, в частности, обнаружено, что КЭП Ni-УНМ / Mo-КИБ покрытия на стали Ст3 являются более коррозионно-устойчивыми, чем Mo-покрытия на никеле.

Необходимо отметить, что Mo-КИБ покрытия, нанесенные на КЭП Ni-УНМ показывают более стабильные электрокаталитические свойства при выделении водорода и кислорода только после 7-8 циклов поляризации в области потенциалов от -1,2 до +0,9 В (Рис. 6). Установлено, что за первые 7-8 циклов происходит некоторое растворение неструктурированного молибдена при потенциале -0,2 В.

Присутствие УНМ в композиционном электролитическом покрытии инициирует активную сорбцию водорода после катодной поляризации, о чем свидетельствуют токи десорбции водорода, появляющиеся положительнее термодинамического

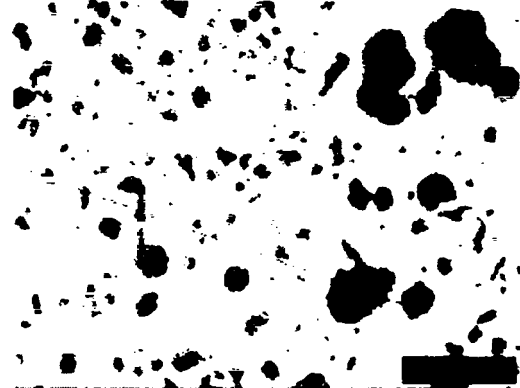


а)

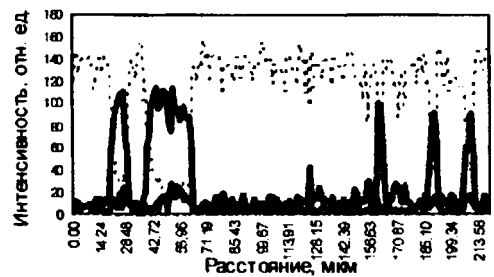


б)

Рис. 4. РЭМ изображение поверхности (а) и распределение характеристического рентгеновского излучения Ni, Mo (б) вдоль линии АВ для Mo-покрытий на Ni



а)



б)

Рис. 5. РЭМ изображение поверхности (а) и распределение характеристического рентгеновского излучения Ni, Mo и Fe (б) вдоль линии АВ для КЭП Ni-УНМ / Mo-покрытий на Ст3

потенциала водородного электрода. Эти результаты полностью соответствуют ранее полученным данным по водородсорбционной и электрокаталитической активности КЭП Ni-УНМ [3].

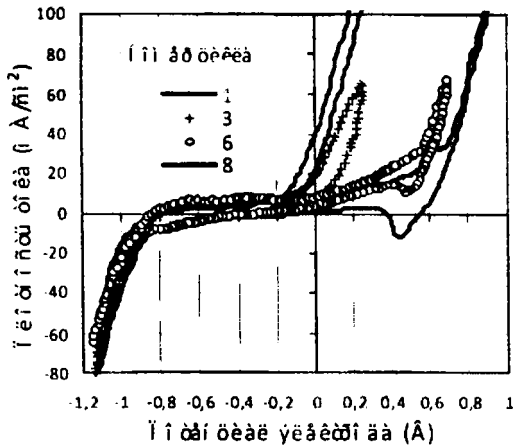


Рис. 6. Потенциодинамические iE -кривые образца Ст3 основа, покрытие КЭП Ni-УНМ / Мо-КИБ

Заключение

Результаты проведенных исследований состава и электрокаталитических свойств Мо-покрытий, осажденных методом КИБ на никелевую фольгу, гальванический никель и КЭП Ni-УНМ покрытия на стали Ст3, показали, что такие покрытия образуют отдельную конденсированную фазу α -Мо с ОЦК структурой. Двухслойные покрытия КЭП Ni-УНМ / Мо-КИБ, осажденные на

сталь Ст3, образуют фрагментарно твердый раствор внедрения молибдена в никелевой матрице со значительным преобладанием Ni-компоненты.

Для покрытий на основе молибдена, характерно наличие сквозных пор, выступающих в качестве очагов коррозии.

Следует отметить, что полученные ионно-плазменные молибденовые покрытия после электрохимической поляризации в области потенциалов $-1,3 - +0,9$ В в щелочном и хлоридном электролитах исключают процессы наводороживания никелевой и стальной основ. Эти результаты представляют повышенный интерес в виду того, что актуальной задачей в промышленности является снижение наводороживания стальных и других конструкционных материалов, приводящее к их охрупчиванию с последующей ускоренной коррозией и потере прочностных свойств.

Список литературы

1. Углов В.В., Анищик В.М. и др. // Ядерная и радиационная физика: Тезисы докладов 6-ой Международной конференции. – Алматы, 2007. – С. 427-428.
2. Кулешов Н.В., Коровин Н.В. и др. // Сб. трудов Международного симпозиума по водородной энергетике. – М., 2005. – С. 156-163.
3. Дроздович В.Б., Савицкий А.А. и др. // Водородная экономика и водородная обработка материалов: Труды Пятой Международной конференции «ВОМ-2007». – Донецк, 2007. – С. 442.

ELECTROCATALYTICAL PROPERTIES COMBINED COATINGS BASED ON MOLIBDENIUM, NICKEL AND CARBON NANOMATERIALS

V.V. Tchaievsky, V.B. Drozdovich

Belarussian State Technological University, Sverdlova str., 13a, 220006, Minsk, Belarus,
phone: +37517-2271091, e-mail: doctorv_v_ch@mail.ru

The Mo-coatings were formed by the method of condensation from a plasma phase in a vacuum with ion bombardment of Ni-surfaces. Combined galvanic Ni coatings with SNT materials too and ion plating coatings Mo contain obtained cubic α -Mo phase. Combined arc PVD Mo-coatings / galvanic Ni with SNT materials coatings on mild steel form separate fragmentary solid solution Mo in Ni matrix with considerable Ni predominance. Such coatings exclude hydrogenation of Ni, steel and others construction materials foundation in alkaline and chloride solutions as well as possess enlarged electrocatalytic properties while emitting hydrogen and oxidgen. Availability of carbon based nanomaterials in combined coatings is cause of an active absorption hydrogen after cathodic polarization.

ELEMENTAL ANALYSIS OF RAPIDLY SOLIDIFIED Al-Cr ALLOY FOILS BY RBS METHOD

I.I. Tashlykova-Bushkevich¹⁾, S.M. Baraishuk²⁾, T. Shikagawa³⁾, G. Itoh³⁾, V.G. Shepelevich⁴⁾
¹⁾Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki Str. 6, 220013 Minsk, Belarus, *iya_tb@mail.ru*, ²⁾Belarusian State Pedagogical University, Sovetskaya ul. 18, Minsk, 220050 Belarus, ³⁾Ibaraki University, Nakanarusawa Str. 4-12-1, 316-8511 Hitachi, Ibaraki, Japan, *gito@mx.ibaraki.ac.jp*, ⁴⁾Belarusian State University, Av. Independence 4, 220050 Minsk, Belarus, *Shepelevich@bsu.by*

Rapidly solidified (RS) Al-0.8; 1.0 Cr alloy (at %) foils were produced by the centrifugal melt quenching technique. The alloys were investigated using atomic force microscopy (AFM), Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) and thermal desorption spectroscopy (TDS). It was obtained that the as-cast foils show a wave-like bending of a drum-side surface, the surface roughness value of the Al-1.0 Cr alloy amounts to 38.5 nm. The RBS measurements indicated that rapid solidification processing (RSP) decreases the Cr concentration up to 0.5 at % in a drum-side surface layer extending to a depth of 0.06 μm for the Al-0.8 Cr alloy. Three distinct H-desorption-rate peaks were observed at about 220, 420 and 460°C on TDS spectra. Amount of H for the Al-1.0 Cr alloy was estimated as 5.1 at ppm. The AFM results revealed that the surface roughness value of the foils is reduced by a factor of ~3 after TDS tests.

Introduction

At present RS alloys on basis of Al-Cr system are considered as heat-resistant lightweight structural materials because of their high-temperature mechanical properties and thermal stability. Although the microstructure and properties of Al-Cr alloys has been extensively studied [1,2], there is a lack of information on elemental analysis of the alloys, such as data on surface segregation of Cr and H behaviour in RS Al-Cr alloy foils. Indeed, effects of dopes on the H content in RS Al alloys are studied insufficiently. Meanwhile, it is well known that H can degrade the mechanical properties of alloys, and therefore cause material failure. Experiments on the casting of Al have demonstrated that the strength of castings may be reduced by as much as 90% because of gas entrapment, shrinkage cavities, and hot tears [3]. At the same time, RSP reduces porosity of the samples in comparison with conventionally processed alloys [3], and thus higher mechanical properties can be expected.

The aim of this work was to carry out elemental analysis of RS lightly doped Al-Cr alloys to evaluate microstructural features of the materials into micro-scale of physical processes, taking place during RSP. Scans of RBS were performed for level-by-level study of the elemental composition in the near surface region of the foils. It should be emphasized that the RBS coupled with RUMP software analysis package [4] is a quantitative analytical technique which provides precise investigation of surface composition of specimens. Furthermore, our results [5] also point out preferable combination of surface analysing techniques with AFM to correlate dope depth profiles of samples with morphology and topography of their surface. For a study of H behaviour in Al-Cr alloy foils we employed TDS because of H is invisible to RBS. In fact, due to its superior accuracy of H content measurements TDS can be used to examine H-microstructure interactions and quantify H trap states in metals [6].

Experimental

RS foils of Al-0.8; 1.0 Cr alloys were produced by the centrifugal melt quenching method using a copper wheel. The RSP technique was described in de-

tail elsewhere [7]. Obtained foils were typically 5-10 mm wide and 50-70 μm thick. The cooling rate was of the order of 10^6 K/s [8].

The surface microstructure of the foils was examined by AFM employing a NT-206 instrument. No special treatment was applied to the surface of the samples prior to inspection in a contact mode in air using a Si probe. Height images ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$ area) were collected simultaneously and analysed using the SurfaceExplorer and SurfaceView software. Roughness values in this paper refer to the average surface roughness values, R_a , calculated from the AFM surface topographic data. The RBS measurements were done in vacuum with a 2.0 MeV He^+ ion source (laboratory scattering angle of 160°). The data were then fit with the RUMP software analysis package. The relative error of concentration definition of Cr in the alloys did not exceed 5%. TDS tests were executed on ESCO UVH-1200 & HA-200 machine. The samples were heated from 100 to 540°C at a heating rate of 5K/min. Afterwards, when the foil temperature reached 100°C the tests were repeated to measure background spectra. Finally TDS spectra were discussed after eliminating the background. The amount of H was determined from the intensity of the desorption peaks. Selected foils were also analysed after TDS tests by using AFM.

Results and discussion

The AFM was utilized to examine the topography and the roughness of as-cast RS foils. Representative height mode scans taken from the drum-side surface of the Al-1.0 Cr alloy foils are illustrated in Fig. 1. The gross morphological feature of the foils is wave-like bending of the surface. The roughness value R_a is calculated to be 38.5 nm. The height of some "waves" and peaks on the drum-side surface reaches 320 nm, Fig. 1a.

Fig. 2 shows RBS spectrum of He^+ ions from the Al-0.8 Cr alloy foils. The arrows in the figure indicate the positions for surface Cr and Al atoms. The simulation of the Cr concentration-depth profile by RUMP revealed that the Cr content is lowered in the drum-side surface layer (0.06 μm) and makes 0.5 at %. In the next layer Cr is homogeneously distributed over the examined up to 1.0 μm surface layer. Its average

concentration is about 0.7 at % and is lower than the nominal concentration by 13%.

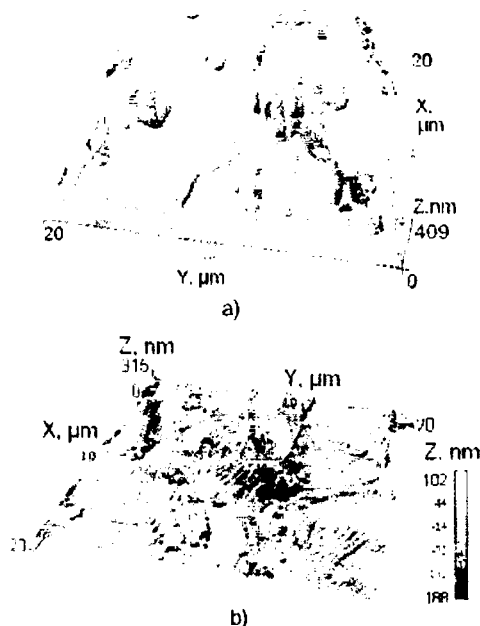


Fig. 1. Atomic force micrographs of the drum-side of Al-1.0 Cr alloy foils: as-cast (a) and examined by TDS (b).

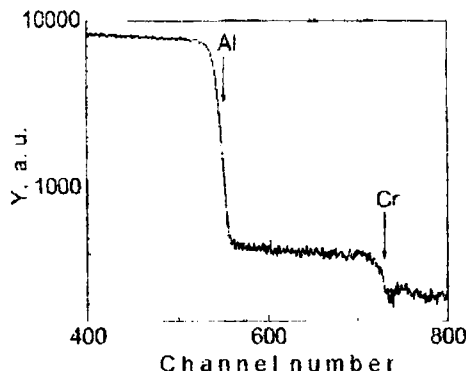


Fig. 2. Typical RBS spectrum ($\Theta = 160^\circ$, $E = 2.0$ MeV) from as-cast Al-0.8 Cr alloy foils.

The desorption process of H from the Al-1.0 Cr alloy foils was examined by TDS. Three peaks were detected at about 220, 420 and 460°C, see Fig. 3. Significant thermal desorption, corresponding to the first peak, has been observed starting at 120°C. Total content of H was estimated as 5.1 at ppm (0.2 mass ppm).

The surface topography of the Al-1.0 Cr alloy was measured by AFM after TDS experiments, in order to observe the topographic changes of the foil surface. The view in Fig. 1b presents that there is a modification of the surface topography occurred after annealing during TDS experiments. The annealed foils showed the smoothed drum-side surface, Fig. 1. The R_a is decreased up to 13.9 nm.

In our previous work [9] it was reported that the RS Al-0.8; 1.0 Cr alloys are microcrystalline and composed of metastable α -Al solid solution. Analysis of the three-dimensional AFM images reveals that surface microgeometry characteristics include ridge-rich surface regions and micro-voids. The micro-

voids can be attributed to the gas bubbles expelled from the molten material during RSP. From the AFM micrographs, it is evident that the heat treatment during TDS tests results in the foil surface smoothing and voids disappearance. It should be noted that similar surface topography structures were already observed for as-cast RS Al-Fe alloys. In fact, examination of RS Al-Fe alloys using AFM [5] showed that the roughness of the drum-side foil surface depends on both composition of the sample and topography of contact area of the melt and the drum.

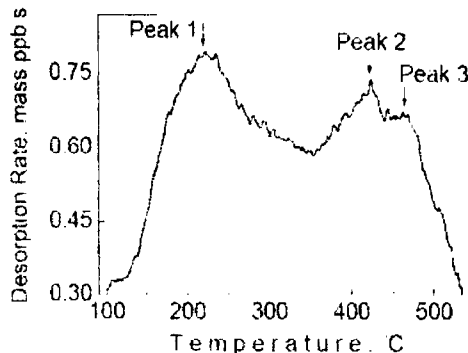


Fig. 3. Typical desorption spectrum for as-cast Al-1.0 Cr alloy foils, tested at 20K/min.

The established distribution character of Cr through the depth of the RS alloy foils in the layer up to 1.0 μm is coordinated to the pattern of the dope composition-depth profiles earlier established by us in the lightly doped binary Al alloys. In fact, as stated in our previous papers [7,10,11], content of solute in the surface layer in binary Al-Ti; V; Mn alloys is decreased. One of the probable reasons of the obtained dope depth distribution regularities in the Al-Cr alloy system may be a value of solute equilibrium partition coefficients k_e in Al. It is known from the equilibrium phase diagrams of the binary Al alloys that $k_{\text{Al-Cr}}^{(V, Cr, Mn)} > 1$ [12]. It has also to be commented that the character of the solute distribution in the foil is radically different in Al alloys with dopes that has $k_e < 1$ [5,13,14]. In cast bulk samples, a nonuniform over the depth distribution of dopes in the near-surface layer is not observed by the RBS method in the limits of depth resolution [13].

Comparison to the AFM images and above-mentioned RBS data leads to the conclusion that the results of the RBS layer-by-layer analysis of the RS Al-based alloy foils are realistic. The question of the effect of the surface roughness of the sample on the shape of the RBS curves is considered in [15,16]. First of all, it is stated that in the case of beam incidence along the normal to the surface (the geometry considered in this work), the effect of roughness on the shape of the RBS spectrum is minimal. Secondly, for samples with a nonuniform surface, due to the presence of hillocks and valleys, the yield of particles in the high-energy region decreases. Due to this, the concentration in the surface layer of the sample is below the actual value. However, this effect is insignificant if the beam size is comparable with the size of inhomogeneities [16].

Within the last decade, research activities dedicated to behavior of H in pure Al and its alloys expe-

rienced considerable amplification [17, 18]. There exists a large potential for the utilization of advanced Al alloys without hydrogen embrittlement in the fuel cell vehicles [19]. Such effects as embrittlement and phase transformations induced by the presence of H have been investigated by considering two aspects: microstructure and microscopic mechanical properties. However, the complete mechanism of H-microstructure interactions has not yet been fully understood. It is known that H in pure Al exists at the interstitial sites and also is trapped by or contained in defects such as vacancies, dislocations, voids and blisters. We can suppose that desorption peaks 1 and 2 are associated with H trapped by Cr atoms in interstitial lattice sites and at dislocations, respectively. Previously, it was established for traditionally processed (rolled and annealed) Al foils that there are two distinct peaks at about 200 and 480°C on TDS spectra tested at 10K/min [20]. It should be noted that the magnitude of that second peak at 480°C correspondent to H trapping at dislocations is less than that of the peak 2 for the RS Al-Cr alloy. It points out the significance of dislocations as trapping state for absorbed H during RSP. Shifting of the peak 2 position in Fig. 3 in comparison with that noted above for rolled Al samples is believed to be caused by microstructural features of the RS foils. As it is known, rise of heating rate and presence of dope atoms increase the temperature of the desorption peak [38, 39]. In agreement with previous published results about microstructural changes during annealing of RS Al-Cr alloys [14] and AFM data (see Fig. 1), the peak 3 possible to attribute to Al₇Cr particles coarsening as well as void disappearance in the Al-Cr alloys. Indeed, decomposition of the supersaturated Al-based solid solution leads to precipitation of the Al₇Cr phase at annealing temperatures above 280°C.

Analysis of dope depth distribution and H desorption processes in RS Al alloys is important both for study of RS microstructures and its thermal stability and creating of H storage materials. Therefore researches are underway on the effects of non-equilibrium solidification on the surface dope segregation and H behaviour in RS Al alloys. Because a few experimental surveys provide such information and also to identify trap states of H in the material, it is necessary to continue the study of microstructure correlation with elemental composition of RS Al alloys.

Conclusions

The present study demonstrated that RSP of Al-0.8; 1.0 Cr alloys results in a formation of the drum-side foil surface that exhibits ridge-rich regions and micro-voids. The surface roughness of the Al-1.0 Cr alloy is estimated as 38.5 nm. Inhomogeneous distribution of Cr in the foil near-surface region was found out in the Al-0.8 Cr alloy. Surface layer (up to 0.06 μm) is depleted of dope elemental, its makes 0.5 Cr. The average concentration experimentally measured in the next layer is lower than the nominal value by 13%. There are three H desorption peaks at about 220, 420 and 460°C in TDS spectra from the Al-1.0 Cr alloy. The surface topography of the foils examined by TDS showed smoothing of the foil surface

and voids disappearance. The comparison of the results with the previous measurements on traditionally processed Al foils points out the effect of dope and RS microstructure on the kinetics of H desorption from the Al-Cr alloy foils.

Acknowledgements

The authors acknowledge gratefully the assistance of Dr. V. Kulikauskas, Scientific Research Institute of Nuclear Physics of the Moscow State University, with carrying out the experiments by means of RBS technique. One of the authors (ITB) is grateful to the Matsumae International Foundation for research fellowship (G.NO.: 08G11). The authors would like to thank Light Metals Education Foundation Inc. and Japan Aluminium Association.

References

1. Xiao Y., Zhong J., Li W., Ma Z. // J. Mater. Sci. – 2008. – V.43. – P.324.
2. Inoue A., Kimura H., Masumoto T. // J. Mater. Sci. – 1987. – V.22. – P.1758.
3. Collot J. // Mater. Manuf. Processes. – 2001. – V.16. – P.595.
4. Doolittle L. N. // Nucl. Instr. and Meth. – 1985. – Vol. B9. – P. 344.
5. Tashlykova-Bushkevich I.I., Shepelevich V.G., Gut'ko E.S., Baraishuk S.M. // J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2008. – V.2. – P.310.
6. Turnbull A., Hutchings R.B., Ferriss D.H. // Mater. Sci. Eng. A. – 1997. – V.238. – P.317.
7. Tashlykova-Bushkevich I.I. // J. Alloys Compd. – 2009. – V.478. – P.229.
8. Miroshnichenko S.I. Quenching from the Liquid State. – Moscow: Metallurgiya, 1982. – 168 p. (in Russian).
9. Neumerzhitskaya E.Yu., Shepelevich V.G. // Adv. Mater. – 2005. – V.4. – P.69 (in Russian).
10. Tashlykova-Bushkevich I.I., Neumerzhitskaya E.Yu., Shepelevich V.G. // Powder Metallurgy: the Republican interdepartmental collection of proc. – 2006. – V.29. – P. 313 (in Russian).
11. Tashlykova-Bushkevich I.I., Shepelevich V.G., Neumerzhitskaya E.Yu. // J. Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2007. – V.4. – P.69 (in Russian).
12. Lyakishev N.P. Condition Diagrams of double metal systems. – Moscow: Mashinostroenie, v. 1, 1996. – 992 p. (in Russian).
13. Shepelevich V., Tashlykova-Bushkevich I. // Mater. Sci. Forum. – 1997. – V.248-249. – P.385.
14. Tashlykova-Bushkevich I.I., Shepelevich V.G. // J. Alloys Compd. – 2000. – V.299. – P.205.
15. Knudson A.R. // Nucl. Instrum. Methods. – 1980. – V.168. – P.163.
16. Klyuchnikov A.A., Pucherov N.N., Chesnokova T.D., Shcherbin V.N. Methods of Charged-Particle Beam Analysis. – Kiev: Naukova Dumka, 1987. – 152 p (in Russian).
17. Scully J.R., Young Jr. G.A., Smith S.W. // Mater. Sci. Forum. – 2000. – V.331-337. – P.1583.
18. Carlson K.D., Lin Z., Beckermann C. // Metall. Trans. B. – 2007. – V.38B. – P.541.
19. Horikawa K., Kobayashi H., Tanigaki K., Yamada H. // ICAA: Proc. 11th Int. Conf. – Aachen, Germany, 2008. – P.1436.
20. Izumi T., Itoh G. // ISCIU: Proc. 3th Int. Conf. – Mito, Japan, 2007. – P.275.
21. Hayashi S. // Jpn. J. Appl. Phys. – 1998. – V.37. – P.930.

JONOWE DOMIESZKOWANIE WARSTW WIERZCHNICH ELEKTROTECHNICZNYCH MATERIAŁÓW PRZEWODZĄCYCH

P. Zukowski¹⁾, Cz. Karwat¹⁾, Cz. M. Kozak¹⁾, M. Kolasik¹⁾, K. Kiszczak²⁾

¹⁾ Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 38A, 20-618 Lublin, Polska, e-mail: c.karwat@pollub.pl

²⁾ Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Plac M.C. Skłodowskiej 1, 20-031, Lublin, Polska

W artykule przedstawiono urządzenie i sposoby domieszkowania warstw wierzchnich materiałów jonami pierwiastków gazowych oraz atomami ciał stałych. Zestaw aparatury pomiarowej pozwala określić rezystancję warstwy zmodyfikowanej. Komputerowe stanowisko umożliwia określenie zmiany właściwości modyfikowanych powierzchni styków łączników przy dokonywaniu wielokrotnych cykli łączeniowych.

Wstęp

Implantacja jonowa do materiału o określonym składzie chemicznym innych pierwiastków (powstawanie stopu) lub zaistnienie reakcji chemicznej pomiędzy nimi powoduje zmianę właściwości mechanicznych (twardości, odporności na scieranie), elektrycznych (rezystywności materiału, zdolności inicjowania i zanikania łuku elektrycznego pomiędzy elektrodami), chemicznych (podatność na korozję) oraz tribologicznych materiału jako całości lub jego powierzchni [1].

Istnieją również inne sposoby domieszkowania wykorzystujące metodę implantacji jonowej danego pierwiastka do warstwy wierzchniej próbki materiału. Domieszkowane jony mogą tworzyć z podłożem wiązki chemiczne np. azotki miedzi, itp. Stosowane jest dynamiczne mieszanie jonowe, które polega na wprowadzeniu do wierzchniej warstwy modyfikowanej próbki atomów innego pierwiastka rozpylonych z powierzchni tarczy wiązką jonów pierwiastka gazowego padającego na tę powierzchnię. Umożliwia to domieszkowanie atomów pierwiastków, które nie wchodzi w reakcję chemiczną z materiałem podłoża np. przy domieszkowaniu wolframu do miedzi.

Ilość wprowadzonych domieszek oraz głębokość ich wnikania (implantacji) zależą od właściwości (masy atomowej) materiału domieszkowanego i domieszkującego, energii jonów, gęstości prądu jonowego i czasu trwania procesu domieszkowania, zdolności jonowego rozpylania materiału. Na skutek przenikania jonów lub atomów do materiału nie występuje wyraźna granica rozdziału pomiędzy materiałem domieszkowanym i domieszkującym, a od określonej głębokości ilość materiału domieszkowanego zwiększa się w kierunku powierzchni próbki. Przy odpowiedniej dawce implantacji na powierzchni próbki może powstać warstwa materiału domieszkującego [2, 3].

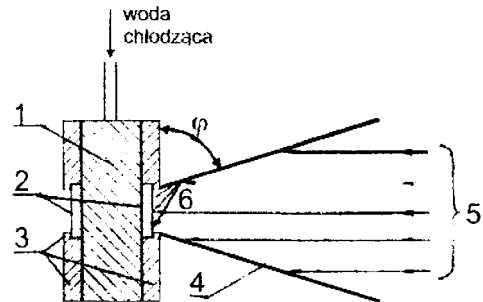
W dalszej części artykułu przedstawione zostanie urządzenie do domieszkowania jonowego materiałów i dwa stanowiska do określania zmian właściwości elektrycznych modyfikowanych materiałów oraz badania łączników niskiego napięcia.

Implantator MKPCz-99

Implantator MKPCz-99 do domieszkowania ciał stałych [4, 5, 6] posiada źródło jonów pierwiastków gazowych do implantacji metali; główną komorę, w której można domieszkować próbki materiału, umieszczone na obrotowym uchwycie chłodzonym wodą oraz dodatkowo specjalną komorą tarczową do

umieszczania próbek zaopatrzoną w pułapkę azotową do wychwytywania pary oleju. Zawór próżniowy pozwala na utrzymanie próżni w komorze głównej podczas wymiany próbek. Ponieważ objętość komory tarczowej wynosi około 1 dm³, dlatego w krótkim czasie można uzyskać wymaganą próżnię po otwarciu zaworu próżniowego, co sprawia, że bardziej efektywnie wykorzystywany jest czas pracy implantatora [6]. Ponieważ izolowana komora tarczowa stanowi tzw. cylinder Faradaya, umożliwia to dokładny pomiar wartości prądu jonowego wiązki padającej na próbkę, eliminując udział prądu elektronów wtórnych. Urządzenie pozwala uzyskać energię jonów o wartości do 150 keV, natężenie prądu jonowego – do 2 mA, gęstość prądu jonowego – do 20 μA/cm², obszar naswietlania w komorze głównej o przekroju kołowym – 20 ÷ 50 cm² i komorze tarczowej – ok. 20 cm². Niejednorodność rozkładu gęstości prądu jonowego na powierzchni tarczy jest <10%, a ciśnienie w komorze roboczej – <10⁻³ Tr [4].

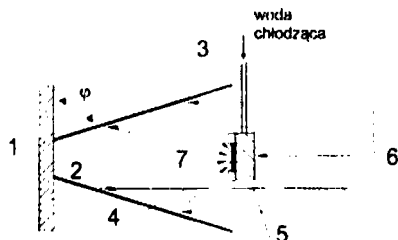
Budowa próżniowej komory tarczowej umożliwia również domieszkowanie atomów dowolnych metali. W tym celu z blachy materiału domieszkującego wykonuje się ścięty stożek o określonym kącie nachylenia φ (rys.1) [7].



Rys. 1. Uchwyt próbek ze źródłem atomów: 1 – korpus uchwytu, 2 – próbka, 3 – uchwyt próbki, 4 – materiał rozpylany w kształcie ściętego stożka, 5 – wiązka implantujących jonów, 6 – wiązka rozpylanych atomów, φ – kąt pomiędzy powierzchnią rozpylanego materiału i powierzchnią próbki

Część wiązki jonów 5 rozpyla domieszkujący materiał 4, którego atomy 6 padają na powierzchnię próbki 2 i wnikają do niej. Pozostała część wiązki jonów 5 padając bezpośrednio na próbkę powoduje wbijanie atomów osadzonych na powierzchni próbki. Zachodzi wówczas tzw. dynamiczne mieszanie jonowe. Występuje tutaj jednocześnie rozpylanie substancji znajdującej się na powierzchni próbki wiązką jonów padającą bezpośrednio na próbkę.

Możliwe jest również domieszkowanie warstwy wierzchniej materiału próbki w sposób przedstawiony na rysunku 2 [8].



Rys. 2. Schemat źródła atomów nanoszonej warstwy i uchwyt próbek: 1 – mocowanie stożka; 2 – stożek z cienkiej blachy nanoszonego materiału, 3 – rurka – os obracania próbki, służąca do jej chłodzenia wodą bieżącą; 4 – próbka; 5 – uchwyt próbki; 6 – wiązka jonów; 7 – wybite atomy

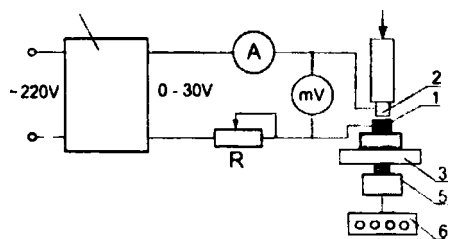
Próbka 4 umieszczona jest po stronie źródła atomów. Wówczas część wiązki jonów 6 rozpyla materiał domieszkujący stożka i atomy tego pierwiastka osiadają na powierzchni próbki i jednocześnie, posiadając określoną energię kinetyczną, mieszają się z materiałem próbki. Ponieważ wiązka jonów nie pada bezpośrednio na powierzchnię próbki rozpylanie nanoszonego materiału jest nieznaczne.

Jeżeli na powierzchni wewnętrznej stożka umiemy symetrycznie rozłożyć paski z folii różnych materiałów, wówczas powierzchnia próbki będzie modyfikowana zestawem atomów tych pierwiastków, czyli występuje implantacja wieloskładnikowa.

Tarcza (uchwyt), na której mocowane są próbki, jest chłodzona wodą i domieszkowanie następuje w temperaturze niższej od temperatury wrzenia wody. Obracając próbkę w osi pionowej o 180° można dokonać oczyszczenia powierzchni próbki wiązką jonów.

Aparatura pomiarowa

Dla określenia zmiany właściwości elektrycznych modyfikowanych jonowo powierzchni materiałów stykowych wykorzystano stanowisko, którego schemat przedstawiono na rysunku 3 [9, 10].



Rys. 3. Układ do pomiaru spadku napięcia: 1 – próbka badanego materiału, 2 – ruchoma elektroda probiercza, 3 – element izolujący, 4 – źródło prądu stałego, 5 – czujnik tensometryczny, 6 – miernik siły (F – kierunek działania siły, mV – miliwoltomierz, A – amperomierz, R – rezystor ograniczający)

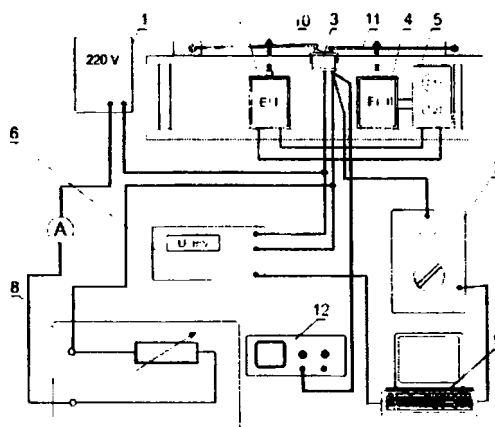
Stanowisko pozwala dokonywać pomiaru spadku napięcia na zestyku badana próbka 2 i ruchoma elektroda probiercza 1 w zależności od siły nacisku F elektrody probierczej na próbkę. Porównanie wartości spadków napięcia dla próbek

zmodyfikowanych różnymi pierwiastkami przy założonej wartości prądu stałego pozwala określić rezystancję przejścia (rezystancję modyfikowanej warstwy), a przy rosnącej sile nacisku elektrody zmianę rezystancji przejścia spowodowanej wzrastającą powierzchnią styczności elektrody probierczej i badanej próbki. Wielkość powierzchni styku zależy również od twardości zmodyfikowanej powierzchni próbki.

Uzyskane wyniki badań wskazują na możliwość określenia optymalnego składu domieszkowanych materiałów w celu osiągnięcia szukanych właściwości powierzchni elementów aparatów służących do wielokrotnego załączania obwodów elektrycznych. Tymi elementami są styki w łącznikach.

Przy wyłączaniu napięcia, podczas rozchodzenia się styków łącznika pomiędzy nimi powstaje łuk elektryczny o wysokiej temperaturze, następuje nagrzanie styków oraz degradacja ich powierzchni wywołana stopieniem się powierzchni styków i parowaniem materiału. Inicjowanie i zanikanie łuku zależy od składu chemicznego powierzchni, który można zmieniać modyfikując ją jonowo lub domieszkując atomami innych pierwiastków, a tym samym zmieniając czas palenia się łuku i jego energię.

Rysunek 4 przedstawia schemat stanowiska badawczego, które pozwala rejestrować spadki napięcia na zestyku przy zamkniętym styku dla każdego cyklu pracy łącznika (załącz-wyłącz), oraz temperaturę styków [11]. Rejestracja przebiegu napięcia i prądu w poszczególnych cyklach łączeniowych pozwala wyznaczyć energię łuku elektrycznego występującego pomiędzy stykami. Komputerowa rejestracja wymienionych wielkości umożliwia dokonanie analizy zmiany właściwości powierzchni styków, stopień ich degradacji i określić liczbę cykli poprawnej pracy łącznika.



Rys. 4. Układ komputerowego stanowiska do badania łączników. 1 – zasilanie, 2 – elektromagnes I, 3 – badany łącznik, 4 – elektromagnes II, 5 – przełącznik czasowy, 6 – miliwoltomierz, 7 – miernik temperatury, 8 – obciążenie, 9 – komputer rejestrujący temperaturę i spadek napięcia, 10, 11 – dzwignie, 12 – oscyloskop

W celu wyeliminowania oddziaływania środowiska na prace łączników istnieje możliwość umieszczenia badanego łącznika w komorze z gazem szlachetnym.

Podsumowanie

Представiony zestaw urządzeń do domieszkowania przewodzących materiałów elektrotechnicznych umożliwia modyfikację warstwy wierzchniej próbki jonami pierwiastków gazowych i atomami pierwiastków ciał stałych, poprzez ich wnikanie do materiału. Ten rodzaj modyfikacji nie powoduje występowania granicy pomiędzy materiałem modyfikowanym a domieszkującym. Stosując określone jony lub atomy pierwiastków można uzyskać warstwę wierzchnią o odpowiednich właściwościach elektrycznych, mechanicznych, odporność na korozję oraz na oddziaływanie łuku elektrycznego. Pomiar rezystancji warstwy modyfikowanej materiału umożliwia dobór materiału domieszkującego i parametrów implantacji styków wykonanych z modyfikowanego materiału. Komputerowe stanowisko do badania łączników umożliwia określenie zmian właściwości powierzchni styków podczas ich pracy w warunkach eksploatacji.

Literatura

1. Burakowski T., Wierzchom T. Inżynieria powierzchni metali. - Warszawa: WNT, 1995. - 555 str.
2. Komarov F.F. Ion Beam Modification of Metals. - New York: Gordon and Breach, 1992. - 249p.
3. Хирвонен Дж. Ионная имплантация в металлы. - М.: Металлургия, 1985. - 395с.
4. Карват Ч., Жуковски П., Козак М., Кишчак К., Лиськевич Е. // Физика и химия обработки материалов. № 1, М.: - 2001. - 1. С. 39.
5. Карват Ч., Жуковски П., Козак М., Лиськевич Е. // Взаимод. излучений с твердым телом: Материалы III Международной конференции - Мн., 1999. - С.141.
6. Karwat Cz. Zastosowanie technik jonowych do modyfikacji materiałów elektrotechnicznych. - Lublin: Wyd. Uczelniane, 2003. - 145 str
7. Ф.Ф. Комаров, П. Жуковски, Ч. Карват, Ю. Селянко, К. Кишчак, А.Ф. Комаров. // Журнал технической физики. - 2003, т. 73, вып. 5, - С.109 .
8. E.B. Wojko, Cz. Karwat, K. Kiszczak, M. Kolasik, T. Kołunowicz, F.F. Komarov, A.F. Komarov, Cz. Kozak, A. Wdowiak, P. Zukowski. // Vacuum 78(2005), - P.241
9. Cz. Karwat, P. Zukowski, J. Liskiewicz, F.F. Komarov. // Urządzenie do pomiaru spadku napięcia na implantowanym zestyku. Patent PL 180118 B1, 2000r.
10. Zukowski P., Karwat Cz., Partyka J., Komarov A.F., Komarov F.F. // Nowe materiały i technologie w elektrotechnice: Materiały Konferencji Naukowej. - Łódź, - 1995. - Str.238.
11. Zukowski P., Kozak Cz. M., Karwat Cz. // Stanowisko do oceny trwałości łączników do przyrządów. Zgłoszenie patentowe P 357969, 2202r. BUP nr 13(796), 2004r, str.103.

ION DOPING OF SURFACE LAYERS IN CONDUCTING ELECTRICAL MATERIALS

P. Zukowski¹, Cz. Karwat¹, Cz. M. Kozak¹, M. Kolasik¹, K. Kiszczak²

¹ Lublin University of Technology, ul. Nadbystrzycka 38A, 20-618 Lublin, Poland,
+48 (081) 53 48 328, e-mail: c.karwat@pollub.pl

² Maria Curie-Skłodowska University Lublin, Pl. M.C. Skłodowskiej 1, 20-031, Lublin, Poland

The presented article gives basic component elements of an implanter MKPCz-99, its parameters and methods for doping surface layers of conducting electrical materials. The discussed device makes possible to dope the materials with ions of gaseous elements. At the application of cones made of solid-element sheets it is also possible to perform doping with atoms that do not chemically react with the modified material.

By performing voltage drop measurements with a specialized circuit between a movable testing electrode and the modified sample the dependence of transition resistance on pressure force of the testing electrode on the sample can be determined. The testing can be performed at the current passage of a determined value for surfaces modified with ions of gaseous elements or atoms of solid elements.

A computer stand for switch testing makes possible to measure temperature of switch contacts and voltage drop at the contacts and thereby to determine contact resistance of a switch depending on the number of switching cycles (ON-OFF). Pattern recording of current and voltage at the switch contacts and the application of an adequate computer software makes possible to determine the value of energy between fixed and moving contacts at their getting apart. In order to eliminate action of the environment onto the switch operation measurements can be performed at placing the tested switch together with the driving system in an atmosphere of noble gas like argon.

ИОННОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ ПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

П. Жуковски¹, Ч. Карват¹, Ч.М. Козак¹, М. Колясик¹, К. Кишчак²

¹ Люблинский технический университет, ул. Надбустшыцка 38А, Люблин, Польша
тел. +48 (0 81) 53 48 328, e-mail: c.karwat@pollub.pl

² Университет Марии Кюри-Скловдовской, пл. М.К. Скловдовской 1, Люблин, Польша

В работе представлены устройство и способы легирования приповерхностных слоев ионами газов и атомами твердых тел. Комплекс измерительной аппаратуры позволяет определить сопротивление модифицированных слоев. Управляемое компьютером измерительное устройство обеспечивает регистрацию изменения свойств модифицированных поверхностей контактов выключателей при многократно повторяющихся выключениях и включениях.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТАЛИ, МЕТОДОМ ДВУХИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

¹⁾Е.П. Барадынцева, ¹⁾Т.П. Куренкова, ¹⁾Т.Ю. Труханович, ²⁾Е.С. Воропай

¹⁾Белорусский металлургический завод, 247210, ул. Промышленная, 37, Жлобин
+375-2334-5-43-94, mn.czl@bmz.gomel.by

²⁾Белорусский государственный университет, 220030, пр. Независимости, 4, Минск
+375-17-209-55-56, voropay@bsu.by

Разработана аналитическая методика количественного спектрального анализа микронных неоднородностей, образующихся в процессе кристаллизации стали методом двухимпульсной лазерной спектроскопии. Рассмотрены преимущества использования для испарения вещества и возбуждения спектров атомов сдвоенных лазерных импульсов по сравнению с одиночными импульсами. Определены различия в концентрации примесей в светлых и темных областях продольных и поперечных шлифов катанки.

Введение

Стали являются одним из самых распространенных конструкционных сплавов в промышленности. Несмотря на большой прогресс в технике спектрального анализа многокомпонентных сплавов в последние десятилетия, до сих пор не разработаны методы позволяющие проводить количественный анализ структурных неоднородностей, образующихся при кристаллизации стали. Размеры неоднородностей, как правило, не превышают нескольких десятков микрометров. Стандартные источники испарения вещества образца и возбуждения спектров, такие как электрические разряды, значительно повреждают поверхность даже при непродолжительном воздействии. Предпочтительным источником возбуждения спектра для анализа структурных неоднородностей является сфокусированное лазерное излучение [1]. Помимо минимальной степени повреждения поверхности при анализе к преимуществам лазерной спектроскопии относится отсутствие необходимости предварительной механической и химической обработки поверхности образца.

Одним из наиболее перспективных методов лазерной спектроскопии является использование для возбуждения спектров сдвоенных лазерных импульсов с микросекундными межимпульсными интервалами. Под воздействием первого импульса испаряется вещество образца, образуется плазма. При распространении плазма охлаждается, и атомы и ионы объединяются в жидкие капли и конденсированные частицы. Второй лазерный, сдвинутый относительно первого на время Δt , взаимодействует не только с поверхностью мишени, но и с каплями и частицами в приповерхностной области. Таким образом, использование сдвоенных лазерных импульсов позволяет увеличить регистрируемую интенсивность спектральных линий элементов по сравнению с одиночными лазерными импульсами [2].

Основная часть

При проведении исследований использовался лазерный двухимпульсный спектрометр LSS-1 (производства LOTIS-TII, г. Минск). В качестве источника возбуждения спектра используется излучение Nd:YAG лазера с длиной волны 1064 нм и частотой следования импульсов - 10 Гц.

Энергия лазерных импульсов может изменяться от 10 до 100 мДж, межимпульсный интервал Δt - от 0 до 100 мкс с шагом 1 мкс. Нулевой межимпульсный интервал соответствует одновременному воздействию на поверхность двух лазерных импульсов [3]. Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при нормальном давлении.

Преимущества использования спектрометра LSS-1 для спектрального анализа сталей:

- отсутствие необходимости в предварительной механической и химической обработке поверхности образца перед анализом;
- оперативность количественного анализа, до 0,1 мкм (расстояние от точки фокусировки лазерного луча до поверхности $f=10$ мм).
- возможность регулирования числа и толщины слоев латунного покрытия при проведении послойного анализа;
- минимальный размер повреждения поверхности исследуемого образца (диаметр ~ 150 мкм) [4].

Количественный анализ неоднородностей проводился с помощью градуировочных графиков, построенных в координатах логарифм интенсивности спектральной линии элемента - логарифм его концентрации:

$$\lg I = k_1 \lg C + k_2$$

Полученные для стандартных образцов сталей (комплект 138а) экспериментальные точки аппроксимировались прямой методом наименьших квадратов, и вычислялся коэффициент корреляции такого приближения.

В ходе проведения исследований были определены оптимальные параметры лазерного излучения для количественного анализа структурных неоднородностей, образовавшихся в процессе кристаллизации. Так значение межимпульсного интервала 10 мкс позволяет получить максимальные интенсивности спектральных линий всех элементов. Для количественного анализа неоднородностей энергия сдвоенных лазерных импульсов должна составлять 20 мДж. При меньших значениях энергии импульса интенсивность спектральных линий элементов падает до уровня фона, что приводит к значительному увеличению погрешности количественного анализа. Увеличение энергии импульса выше 20 мДж приводит к росту ко-

личества вещества поступающего в лазерную плазму, и как следствие выражается в увеличении интенсивности спектральных линий. Но, с другой стороны, возрастает площадь лазерного пятна на поверхности образца. Так увеличение энергии лазерного импульса на 10 мДж приводит к увеличению диаметра лазерного пятна на 10-15%.

При проведении количественного анализа неоднородностей в стали необходимо стремиться к минимальному размеру лазерного пятна. При используемых параметрах лазерного излучения глубина кратера на поверхности образца составляет 5 мкм, что дает возможность проводить послойный анализ поверхностных областей стальных деталей, содержание элементов в которых может значительно отличаться от их концентрации в массивных образцах [4].

Градуировочные графики для определения концентрации марганца, меди, никеля и хрома в микронеоднородностях, образовавшихся при кристаллизации стали приведены на рис. 1.

В качестве объекта исследования использовались продольные и поперечные шлифы катанки диаметром 5,5 мм (производства Белорусского металлургического завода).

При визуальном контроле данных объектов можно выделить две области – темную центральную часть и светлые области. Количественный анализ показал, что в темной области содержится большей примесей, чем в светлой: марганца – в 1,2 раза; меди – в 4,3 раза; никеля – в 1,9 раза; хрома – в 2,5 раза. Таким образом, при кристаллизации стали в образцах образуются неоднородности с повышенным содержанием примесей. Причем, анализируя процессы кристаллизации стали, можно утверждать, что именно примеси являются теми центрами с которых начинается кристаллизация расплава.

Использование сдвоенных лазерных импульсов в качестве источников испарения вещества и возбуждения спектров позволяет определять концентрацию и неметаллических включений (углерод, кремний) в сталях в атмосфере воздуха без предварительной химической и механической подготовки поверхности.

Лазерная плазма, образовавшаяся под воздействием первого лазерного импульса, распространяется навстречу излучению лазера. В результате в приповерхностной области образуется зона пониженного давления. При лазерной абляции поверхности стали вторым импульсом атомы и ионы, формирующие плазму, практически не взаимодействуют с окружающим воздухом. Эта особенность и позволяет определять концентрацию углерода и кремния в сталях. Градуировочные графики для определения концентрации углерода и кремния методом лазерной двухимпульсной спектроскопии представлены на рис. 2.

Программное и аппаратное обеспечение лазерного двухимпульсного спектрометра LSS-1 позволяет определять глубину структурных неоднородностей стали в процессе анализа. Изменяя энергию лазерного импульса, межимпульсный интервал, плотность потока излучения на поверх-

ности образца, можно варьировать толщину слоя при анализе от 0,1 до 5 мкм.

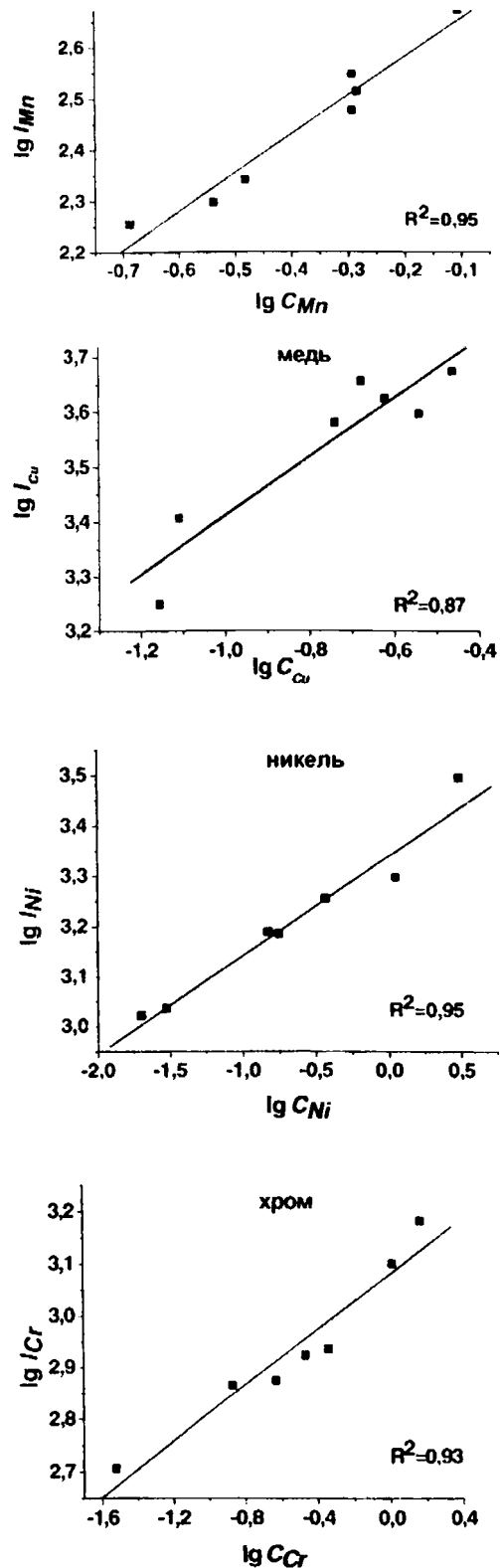


Рис. 1. Градуировочные графики для определения концентрации марганца, меди, никеля и хрома в микронеоднородностях в сталях методом лазерной двухимпульсной спектроскопии

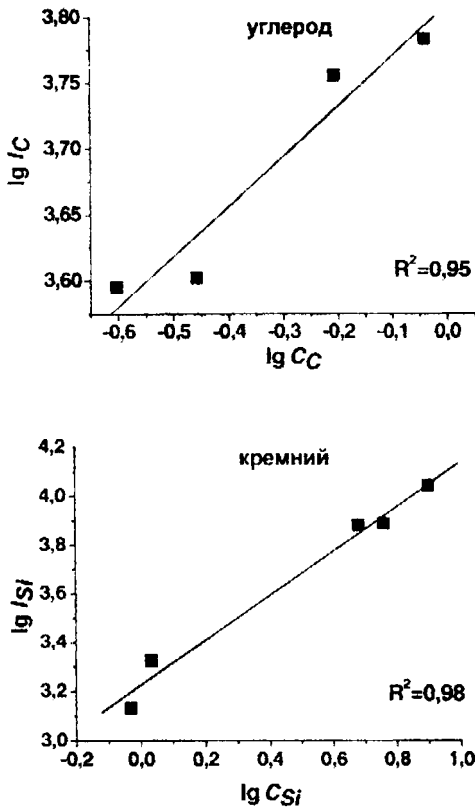


Рис. 3. Градуировочные графики для определения концентрации углерода и кремния в микронеоднородностях в сталях методом лазерной двухимпульсной спектроскопии

Заключение

В ходе работы была разработана аналитическая методика спектрального количественного анализа металлических неоднородностей и неметаллических включений, образующихся в процессе кристаллизации стали. Использование сдвоенных лазерных импульсов в качестве источника возбуждения спектров позволяет определять концентрацию элементов в сталях без предварительной подготовки поверхности.

Спектральный анализ продольных и поперечных шлифов катанки показал, что образующиеся при кристаллизации темные и светлые области значительно отличаются по содержанию примесей (медь, марганец, никель и хром).

Использование двухимпульсной лазерной спектроскопии дает возможность контролировать качество стали на всех стадиях технологического процесса.

Литература

1. V. Sturm, J. Vrengor, R. Noll, M. Hemmerlin. J. Anal. At. Spectrom. – 2004. 19. – P. 451.
2. Е.С. Воропай, К.Ф. Ермалицкая, А.П. Зажогин, Е.П. Барадынцева, Т.П. Куренкова, Т.Ю. Труханович. Материалы 7-й Международной научно-технической конференции «Квантовая электроника», Минск. – 2008.
3. Е.С. Воропай, К.Ф. Ермалицкая, А.П. Зажогин, М.П. Патапович, А.Р. Фадамян. Вестник БГУ. – 2009. – Серия 1, 1, с. 14.
4. К.Ф. Ермалицкая. Тезисы докладов Международной научно-технической конференции молодых ученых «Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности». Могилев. – 2008. с. 33

INVESTIGATION OF HETEROGENEITIES FORMED DURING STEEL CRYSTALLIZATION BY MEANS OF DOUBLE PULSE LASER SPECTROMETRY

¹Е.П. Baradynceva, ¹Т.П. Kurenkova, ¹Т.Ю. Truhanovich, ²Y.S. Voropay
Belarusian metallurgical plant, , 247210, Promyshlennaya Str., 37, Jlobin
+375-2334-5-43-94, mn.cz1@bmz.gomel.by

²Belarusian State University, 220030, pr. Nezavisimosti,4, Minsk, Belarus, tel. +375-17-209-55-56
voropay@bsu.by

New method for spectral analysis of heterogeneities formed during steel crystallization by means of double pulse laser spectrometry is suggested. With the help of double laser pulses one could perform quantitative analysis of metal and non-metal impurities in steel. Using spectrometer LSS-1 with a presented methodic one could perform layerwise analysis of thin heterogeneities with thickness of layer about 0,1 mkm. Double pulse laser analysis of rolled wire showed that dark and light regions differ in impurities concentrations.

ПОСЛОЙНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЛАТУННОГО ПОКРЫТИЯ СТАЛЬНОГО КОРДА МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ДВУХИМПУЛЬСНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

¹⁾Е.П. Барадынцева, ¹⁾Т.П. Куренкова, ¹⁾Т.Ю. Труханович, ¹⁾К.Ф. Ермалицкая

¹⁾Белорусский металлургический завод, 247210, ул. Промышленная, 37, Жлобин
+375-2334-5-43-94, mn.czl@bmz.gomel.by

²⁾Белорусский государственный университет, 220030, пр. Независимости, 4, Минск
+375-17-209-55-56, ermalitskaya@biz.by

Разработана методика послойного количественного спектрального анализа микронных латунных покрытий стального корда, применяемого при изготовлении шин, методом лазерной спектрометрии. Рассмотрены преимущества использования для испарения вещества и возбуждения спектров атомов сдвоенных лазерных импульсов по сравнению с одиночными импульсами. Определены оптимальные параметры лазерного излучения, позволяющие снизить погрешность количественного анализа латунных покрытий при минимальной толщине снимаемого слоя.

Введение

Латунное покрытие стального корда служит для увеличения адгезии металлического корда к резине при изготовлении шин. Латунирование стального корда проводится гальвано-термическим методом, суть которого заключается в последовательном электрохимическом осаждении на поверхность стальной проволоки слоев меди и цинка с последующим нагревом для образования латуни путем их взаимной диффузии (РУП «БМЗ» использует электроконтактный нагрев) [1]. При данном способе нанесения образующееся покрытие не является однородным – количество меди и цинка изменяются с глубиной. Состав и структура латунного покрытия оказывают существенное влияние на технические характеристики корда. Поэтому вопрос о методе послойного количественного анализа, позволяющем проводить экспресс определения концентрации элементов в латунном покрытии без предварительной пробоподготовки, стоит очень остро [2].

Использование стандартных источников возбуждения спектра (высоковольтная искра, дуга постоянного и переменного тока и др.) для проведения послойного атомно-эмиссионного анализа тонких металлических покрытий невозможно в целом ряде случаев из-за значительного разрушения поверхности исследуемых объектов даже при непродолжительном воздействии. Существующие же методики послойного анализа включают в себя длительный процесс травления покрытий и приготовления аналитических растворов.

Целью данной работы было исследование возможностей лазерной двухимпульсной спектрометрии для проведения послойного количественного анализа латунного покрытия стального корда и разработка аналитической методики анализа.

Основная часть

Для разработки аналитической методики исследования структуры и послойного анализа латунного покрытия корда использовался многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1, который имеет ряд преимуществ по сравнению со стандартными спектрометрами, применяемыми для атомно-эмиссионного анализа. Главным

отличием LSS-1 является использование в качестве источника возбуждения спектров атомов сдвоенных лазерных импульсов с возможностью регулировки плотности мощности импульса q и временного интервала между сдвоенными лазерными импульсами Δt [3]. Главной особенностью лазерной абляции металлов с помощью сдвоенных лазерных импульсов сдвинутых во времени друг относительно друга заключается в том, что второй лазерный импульс дополнительно возбуждает атомы и ионы вещества, испаренные первым импульсом. В результате увеличивается регистрируемая относительная интенсивность спектральных линий компонентов сплавов без увеличения уровня фона и окружающего газа.

Источником испарения вещества образца и возбуждения спектра служит Nd:YAG лазер с длиной волны излучения 1064 нм и частотой следования импульсов 10 Гц. Длительность лазерных импульсов составляет 15 нс, энергия импульсов изменяется от 10 до 100 мДж, межимпульсный интервал между сдвоенными импульсами – от 0 до 100 мкс с шагом 1 мкс. Нулевой межимпульсный интервал соответствует одновременному воздействию на поверхность двух импульсов.

Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при нормальном давлении.

Для построения градуировочных графиков для проведения количественного анализа покрытия использовались стандартные образцы латуни ЛС59 №150-160, содержание меди в которых находится в пределах 58-72 %, цинка – 22-38 %.

Преимущества использования для послойного анализа латунного стального корда покрытия спектрометра LSS-1:

- отсутствие необходимости в предварительной механической и химической обработке поверхности образца перед анализом;
- оперативность количественного экспресс-анализа образца (не более 5 минут);
- возможность регулирования числа и толщины слоев латунного покрытия при проведении послойного анализа;
- минимальный размер повреждения поверхности исследуемого образца (диаметр ~150 мкм) [4].

В ходе проведения экспериментов было определено, что максимальная относительная интенсивность спектральных линий меди и цинка на-

блюдается при межимпульсном интервале 10 мкс. Оптимальным значением энергии лазерного импульса для проведения послыого анализа является 60 мДж. При увеличении энергии при лазерной абляции с поверхности испаряются не только отдельные атомы и ионы образца, но также вырываются жидкие капли и частицы в конденсированной фазе. В результате формируется неоднородная по структуре эрозиянная плазма, при проведении количественного анализа это приводит к нарушению однозначной зависимости между интенсивностью спектральной линии элемента и его концентрацией в сплаве. Таким образом, оптимальными параметрами лазерного излучения, позволяющими минимизировать погрешность количественного анализа, являются следующие: $E_{имп}=60$ мДж, $\Delta t=10$ мкс.

Объектом исследования являлись образцы стального корда диаметром 1,55 мм с толщиной латунного покрытия 1,5 мкм. При используемых параметрах лазерного излучения глубина слоя вещества, испаряемого каждой парой сдвоенных лазерных импульсов, составляет 5 мкм. Для снижения толщины слоя при анализе необходимо снизить плотность потока излучения лазера на поверхности образца.

При используемых параметрах лазерного излучения плотность потока излучения q на поверхности образца составляет 10^{10} Вт/см². Для снижения плотности потока излучения была увеличена площадь лазерного пятна путем расфокусировки лазерного луча относительно поверхности (рис. 1)

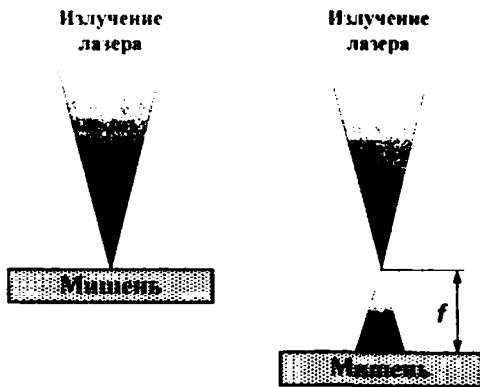


Рис. 1. Расфокусировка лазерного луча относительно поверхности мишени для уменьшения плотности потока излучения

Использование расфокусировки лазерного луча относительно поверхности образца позволяет уменьшить толщину слоя, снимаемого парой лазерных импульсов при анализе, до 0,1 мкм (расстояние от точки фокусировки лазерного луча до поверхности $f=10$ мм).

При построении градуировочных графиков по данным, зарегистрированным при данных параметрах лазерного излучения, возникает ряд трудностей [5]. Так, градуировочный график для определения концентрации цинка строится в стандартных логарифмических координатах:

$$\lg I_{Zn} = k_1 \lg C_{Zn} + k_2.$$

Концентрацию меди необходимо определять с помощью относительных логарифмических коор-

динат, иначе экспериментальные точки не могут быть аппроксимированы прямой (рис. 2):

$$\lg I_{Cu} / I_{Zn} = k \cdot \lg C_{Cu} / C_{Zn} + k_3.$$

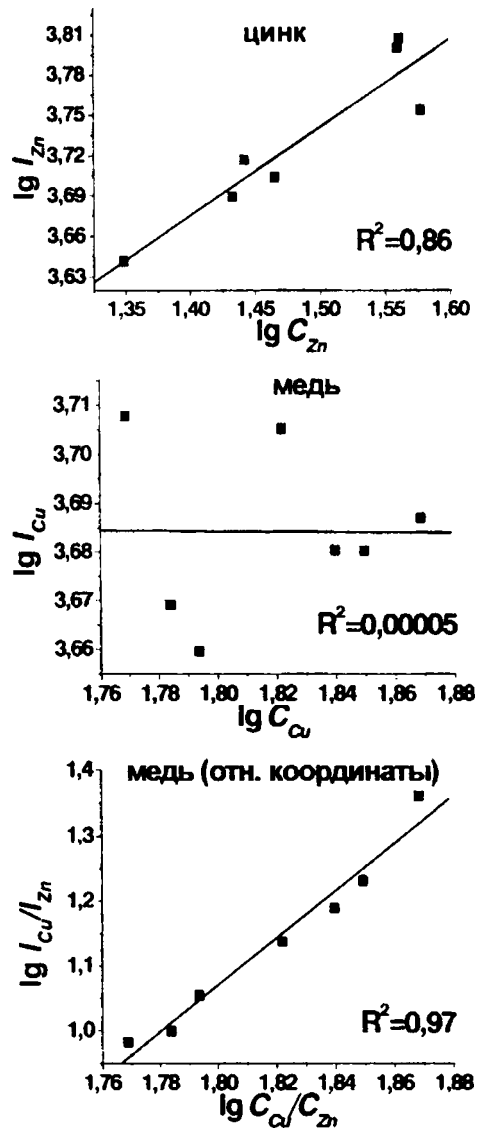


Рис. 2. Градуировочные графики для определения концентрации цинка и меди (с помощью стандартных и относительных логарифмических координат) в латунном покрытии стального корда методом лазерной двухимпульсной спектроскопии

Динамика концентрации элементов С (медь, цинк и железо) с глубиной латунного покрытия d приведена на рис. 3.

Наблюдаемая неоднородность покрытий может быть объяснена эффектами Киркендалла и Френкеля. При изотермической диффузии в отсутствие внешних сил нарушается механическое равновесие и появляется конвективный поток, одинаковый для всех компонентов. Так для латунной проволоки коэффициенты диффузии D частиц Zn и Cu сильно различаются между собой ($D_{Zn} \gg D_{Cu}$), и фронт реакции движется в сторону Cu (эффект Киркендалла), а в частицах образуются поры за счет слияния вакансий (эффект Френкеля). Образовавшиеся в латуни поры занимают атомы железа, в результате чего латунное

покрытие становится трехкомпонентным. Бронзовое покрытие стальной проволоки является более однородным по сравнению с латунным. Это объясняется тем, что олово растворяется в железной основе в меньшей степени, чем цинк.

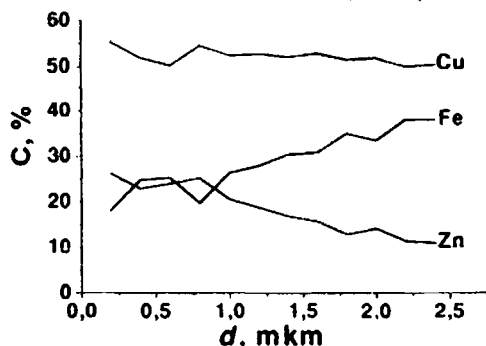


Рис. 3. Зависимость концентрации элементов от глубины латунного покрытия

Кроме того, рост концентрации железа в покрытии с глубиной свидетельствует о том, что Fe присутствует в покрытии также из-за существующих неровностей поверхности стальной проволоки, размер которых увеличивается с глубиной покрытия. В процессе волочения бронзированной и латунированной проволоки при изготовлении металлокорда размер неровностей на поверхности стальной основы уменьшается, и качество бронзового и латунного покрытий, и их технические характеристики улучшаются.

Заключение

В ходе работы была разработана аналитическая методика послойного количественного анализа тонкого латунного покрытия стального корда методом двухимпульсной лазерной спектроскопии. Использование сдвоенных лазерных им-

пульсов позволяет проводить послойный анализ покрытий с постоянной толщиной слоя, без предварительной химической и механической подготовки поверхности в атмосфере воздуха. Возможность варьирования параметров лазерного излучения позволяет изменять толщину слоя от 5 до 0,1 мкм.

При проведении послойного анализа латунного покрытия стального корда методом двухимпульсной лазерной спектроскопии было определено, что покрытие не является однородным. Вследствие термодиффузии цинк проникает в железо, поэтому его содержание с глубиной резко падает. Железо присутствует по всей глубине покрытия из-за неровностей на поверхности стального корда.

Литература

1. Е.С. Воропай, К.Ф. Ермалицкая, А.П. Зажогин, Е.П. Барадынцева, Т.П. Куренкова, Т.Ю. Труханович. Труды VII Международной научной конференции «Лазерная физика и оптические технологии». Минск. – 2008. – с. 109 – 112.
2. Е.С. Воропай, К.Ф. Ермалицкая, А.П. Зажогин, Е.П. Барадынцева, Т.П. Куренкова, Т.Ю. Труханович. Материалы 7-й Международной научно-технической конференции «Квантовая электроника», Минск. – 2008.
3. Е.С. Воропай, К.Ф. Ермалицкая, А.П. Зажогин, Е.П. Барадынцева, Т.П. Куренкова, Т.Ю. Труханович. Материалы 7-й Международной научно-технической конференции «Квантовая электроника», Минск. – 2008.
4. К.Ф. Ермалицкая. Тезисы докладов 4-й региональной конференции молодых ученых. Гомель. – 2008. – с.110-112.
5. К.Ф. Ермалицкая. Тезисы докладов Международной научно-технической конференции молодых ученых «Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности». – Могилев. – 2008.

LAYERWISE SPECTRAL ANALYSIS OF BRASS COATING OF STEEL CORD BY DOUBLE PULSE LASER SPECTROMETRY

¹⁾Е.П. Baradynceva, ¹⁾Т.П. Kurenkova, ¹⁾Т.Ю. Truhanovich, ²⁾К.Ф. Ermalitskaya
Belarusian metallurgical plant, 247210, Promyshlennaya Str., 37, Jlobin
+375-2334-5-43-94, mn.czl@bmz.gomel.by

²⁾Belarusian State University, 220030, pr. Nezavisimosti, 4, Minsk, Belarus, tel. +375-17-209-55-56
ermalitskaya@biz.by

New method for layerwise spectral analysis of brass coating of steel wire is suggested. In this work double laser pulses are used to excite spectra of atoms brass termodiffusional coating. Using spectrometer LSS-1 with a presented methodic one could perform layerwise analysis of thin metal coating with thickness of every layer approximately 0,015 мкм. Provided method reduce mistake of quantitative analysis of thin metallic termodiffusional coating. The technique can be used rather in scientific and industry laboratories.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ДИСПЕРСИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ МАГНИТОСТАТИЧЕСКИХ ВОЛН В ФЕРРИТОВЫХ ПЛЕНКАХ

Г.Г. Бондаренко^{1,2}, В.В. Шагаев^{1,2}

¹ГНУ «НИИ перспективных материалов и технологий Московского государственного института электроники и математики (технического университета)»,

115054, Москва, ул. Малая Пионерская, 12, тел. +7(495)235-57-13; e-mail: niipmt@cea.ru

²Московский государственный институт электроники и математики (технический университет), 109028, Москва, Большой Трёхсвятительский пер., 3/12, тел. +7(495)235-11-41

Исследованы температурные изменения дисперсионных зависимостей магнитоэлектрических волн в ферритовых пленках с кубической анизотропией. Получены аналитические выражения для температурных коэффициентов частот. Проанализированы условия термостабильности частот в пленках различных кристаллографических ориентаций.

Введение

В устройствах сверхвысокочастотного диапазона на основе магнитоэлектрических волн (МСВ) широко используются структуры с ферритовыми пленками (ФП) [1-3]. Температурные изменения частот в МСВ-устройствах определяются температурными зависимостями намагниченности насыщения и полей кристаллографической анизотропии ФП [4]. Методом, повышающим термостабильность характеристик МСВ-устройств, является расположение ФП в поле подмагничивания под определенным углом [5,6]. При этом достигается нулевое значение температурного коэффициента частоты (ТКЧ). Теоретические основы этого метода детально разработаны для изотропной модели пленки [7].

В данной работе исследуются температурные изменения дисперсионных зависимостей безобъемных МСВ в ФП с кубической анизотропией. Основное внимание уделено исследованию зависимости ТКЧ от кристаллографической ориентации вектора намагниченности и анализу условий термостабильности частот.

Основная часть

Дисперсионные уравнения (ДУ) МСВ в безобъемном приближении выводятся из уравнений магнитоэластики с учётом электродинамических граничных условий на поверхности пленки [8]. В результате стандартных расчётов получаются ДУ двух видов.

При любом угле θ наклона к пленке вектора намагниченности M в пленке могут распространяться объёмные МСВ (ОМСВ). ДУ для них имеют вид(1):

$$kd = \frac{f^2 - f_i^2}{f^2 - f_i^2} \times \left\{ \text{Larctg} \left[\frac{2(f^2 - f_i^2)(f^2 - f_i^2)}{f_i^2 + f_i^2 + f_m^2 - 2f^2} \right] \right\} + Lp +$$

$$+ \frac{\pi}{2}(1-L) + \pi n \} = U_s(f, f_i, f_i, f_m)$$

где

$$f_i^2 = g^2 [H_z + M(N_{xx} - N_{zz} - 4\pi \sin^2 \theta) +$$

$$+ 4\pi M \cos^2 \theta] \times [H_z + M(N_{yy} - N_{zz} - 4\pi \sin^2 \theta)]$$

$$f_i^2 = g^2 [H_z + M(N_{xx} - N_{zz} - 4\pi \sin^2 \theta)] \times$$

$$\times [H_z + M(N_{yy} - N_{zz} - 4\pi \sin^2 \theta) + 4\pi M]$$

$$f_m = 4\pi M g \cos \theta$$

d - толщина ФП; f - частота волновой моды с номером $n=0,1,\dots$; $g = 2,8$ МГц/Э - гироманнитное отношение; $L = 1$, если $f_i > f_i$ (прямые ОМСВ), и $L = -1$, если $f_i < f_i$ (обратные ОМСВ); $p=0$, если $2f^2 \leq f_i^2 + f_i^2 + f_m^2$ и $p=\pi$ при обратном неравенстве. У функции arctg используется непрерывная ветвь с диапазоном значений от $(-\pi/2)$ до $\pi/2$. Частоты ОМСВ лежат в интервале между f_i и f_i . Частота $f = f_i$ соответствуют однородному ферромагнитному резонансу (ФМР).

Поверхностные МСВ (ПМСВ) существуют при выполнении условия $f_m^2 > |f_i^2 - f_i^2|$. Дисперсионное уравнение ПМСВ имеет вид (2):

$$kd = \frac{1}{2} \left| \frac{f^2 - f_i^2}{f^2 - f_i^2} \right|^{1/2} \times \times \ln \left\{ 1 + \frac{4(f^2 - f_i^2)(f^2 - f_i^2)^{1/2}}{f_m^2 - [(f^2 - f_i^2)^{1/2} + (f^2 - f_i^2)^{1/2}]^2} \right\} = U_s(f, f_i, f_i, f_m)$$

Если $f_i > f_i$, то дисперсионная кривая основной моды прямой ОМСВ плавно переходит в дисперсионную кривую ПМСВ на частоте f_i и при значении волнового вектора $kd = 2(f_i^2 - f_i^2)/(f_m^2 - f_i^2 + f_i^2)$.

Для частоты f , соответствующей заданному значению волнового вектора, ТКЧ определяется как $\alpha = (1/f)(df/dT)$. Расчёт α можно вести по формуле, вытекающей из ДУ(3):

$$\alpha_j = -\frac{1}{f^2} \times \left(\frac{\partial U_j}{\partial f_i^2} \frac{df_i^2}{dT} + \frac{\partial U_j}{\partial f_i^2} \frac{df_i^2}{dT} + \frac{\partial U_j}{\partial f_m^2} \frac{df_m^2}{dT} \right)$$

Здесь $j = v, s$ для ОМСВ и ПМСВ соответственно. Аргументы у функции U_j для краткости записи не указаны. Частные производные от U_j вычисляются из явных зависимостей (1) и (2).

Аналитические выражения для температурных производных получаются путём дифференцирования соотношений (1). Подстановка выражений для производных в формулу для α_j даёт явные зависимости ТКЧ от частоты МСВ, параметров поля и плёнки. Отметим также, что зависимость ТКЧ от kd задаётся в параметрическом виде через параметр f и ДУ, связывающие kd и f . Численное исследование ТКЧ проведено на основе аналитических выражений, полученных описанным выше способом.

Поскольку производные по T в формуле (3) выражаются через производные от намагниченности насыщения и полей анизотропии, выражение для α_j может быть преобразовано к виду (4):

$$\alpha_j = A_j \frac{d(4\pi M)}{dT} + B_j \frac{dH_c}{dT} + B_j \frac{dH_u}{dT}$$

В этой формуле вклады в ТКЧ температурных изменений магнитных параметров пленки представлены отдельными слагаемыми. Ниже приведены результаты численного исследования зависимостей от углов θ и $(\theta - \delta)$ как всего выражения для α_j , так и отдельных слагаемых в (4). При расчёте использованы следующие значения параметров ФП: $4\pi M = 1750$ Гс; $H_c = -42$ Э; $H_u = 0$; $d(4\pi M)/dT = -4.15$ Гс/С; $dH_c/dT = 0.46$ Э/С; $dH_u/dT = 0$. К этим значениям наиболее близки параметры широко используемых в МСВ-устройствах пленок железоиттриевого граната (ЖИГ) $Y_3Fe_5O_{12}$ (при комнатных температурах) [4].

Рассмотрим некоторые особенности слагаемых в (4) на примере длинноволновой границы спектра МСВ ($kd=0$, $f = f_1$). На рис. 1 изображены рассчитанные зависимости от θ первых двух слагаемых. При расчете полагали $f = 3$ ГГц, а угловые переменные имели значения $\gamma = 0$ и $\delta = 0, \pi/4, \arctg(0.5)$; $\gamma = \pi/4$ и $\delta = \arcsin(1/3^{1/2})$ (соответствующие этим углам ориентации поверхностей пленки будут (100), (101), (201) и (111)). Использовали значения параметра H_z , рассчитанные из выражения для f , (1) после подстановки заданных значений f , и θ, γ, δ .

Анализ показал, что вклад в ТКЧ температурных изменений намагниченности насыщения слабо зависит от кристаллографической ориентации вектора намагниченности. Соответствующие первому слагаемому в (4) кривые на рис. 1 имеют вид, характерный для угловой зависимости ТКЧ в изотропной пленке. Вклад в ТКЧ температурных изменений поля кубической анизотропии существенно зависит от кристаллографической ориентации вектора \vec{M} . Соответствующие этому вкладу кривые на рис. 1 имеют экстремумы,

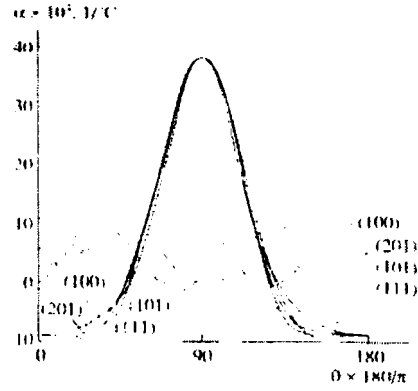


Рис.1. Угловые зависимости вкладов температурных изменений намагниченности насыщения (сплошные кривые) и поля кубической анизотропии (штриховые кривые) в температурный коэффициент частоты. Значения углов δ и γ , использованные при расчете, соответствуют кристаллографическим ориентациям пленки, приведенным в обозначениях кривых

расположенные вблизи осей симметрии кубического кристалла. Причем вблизи осей четвертого порядка расположены максимумы, а вблизи осей третьего порядка - минимумы. Задачу о термостабилизации частот МСВ в анизотропной пленке

должны решать с учётом ориентации вектора \vec{M} относительно осей кристалла. В рассматриваемой модели условие термостабильности частоты f при заданном значении волнового вектора k задаётся системой из двух уравнений с двумя неизвестными переменными θ и H_z (5):

$$\begin{cases} \Phi_j(f, H_z, \theta, \theta - \delta) = kd, \\ \alpha_j(f, H_z, \theta, \theta - \delta) = 0. \end{cases}$$

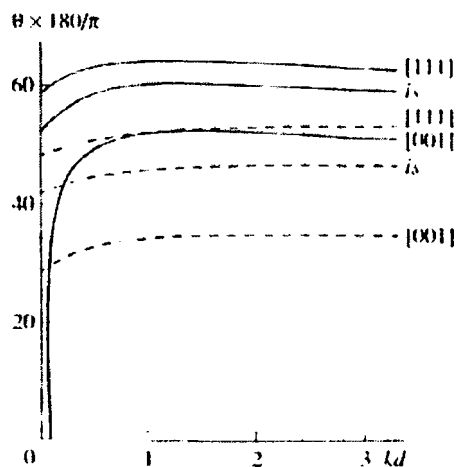


Рис.2. Зависимость от kd углов термостабильности для изотропной пленки (is) и пленки с кубической анизотропией на частотах 3 ГГц (сплошные кривые) и 10 ГГц (штриховые кривые)

Первое уравнение представляет собой ДУ, полученное из выражения (1) ($j = v$) либо (1) ($j = s$)

после подстановок f_l, f_t, f_m . Аналогичные подстановки сделаны в формулах для ТКЧ во втором уравнении, выражающем условие термостабильности частоты.

Система (5) приводит к взаимной зависимости углов θ и δ . При этом, согласно замечанию, сделанному при анализе угловой зависимости ТКЧ, минимальное значение угла термостабильности между плёнкой и внешним полем будут достигаться

вблизи направления $\vec{M} \parallel [001]$, а максимальное - вблизи направления $\vec{M} \parallel [111]$. Оба экстремальных значения могут быть определены из системы (5) после подстановки значений

$$(\theta - \delta) = 0 \quad \text{для} \quad \vec{M} \parallel [001] \quad \text{и}$$

$$(\theta - \delta) = \arccos(1/3^{1/2}) \quad \text{для} \quad \vec{M} \parallel [111].$$

На рис. 2 в качестве примера изображены зависимости экстремальных углов θ от kd , рассчитанные из системы (5). При расчёте использовали дисперсионную зависимость, соответствующую ПМСВ и основной моде ОМСВ. Рассматривали частоты $f = 3$ и 10 ГГц. Интервалы углов термостабильности θ для заданного значения f расположены между кривыми $\theta_{[001]}(kd)$ и $\theta_{[111]}(kd)$ (индекс указывает на кристаллографическую ориентацию \vec{M}). Отметим, что зависимость $\theta_{[001]}(kd)$ для $f = 3$ ГГц расположена за пределами интервала $0 < kd < 0.08$. Анализ показывает, что для значений kd из этого интервала и при условии параллельности вектора намагниченности и оси симметрии четвёртого порядка ТКЧ будут положительными для всех значений θ . Для сравнения приведены кривые $\hat{\theta}_c(kd)$ для изотропной плёнки ($H_c = 0, dH_c/dT = 0$). В этом случае каждому значению kd соответствует одно значение угла θ .

Отметим также, что кристаллографическая ориентация плёнки в рассматриваемой модели задаётся углом δ . Учитывая связь между углами θ и δ при условиях $\vec{M} \parallel [001]$ и $\vec{M} \parallel [111]$, найдём, что экстремальным значениям угла термостабильности θ соответствуют следующие значения угла δ :

$$\delta_{[001]}(kd) = \theta_{[001]}(kd) \text{ и}$$

$$\delta_{[111]}(kd) = \left[\theta_{[111]}(kd) - \arccos(1/3^{1/2}) \right].$$

А из зависимостей, изображённых на рис. 2, следует, что $\delta_{[001]}(kd) \neq \delta_{[111]}(kd)$.

Заключение

В работе показано, что экстремальные значения угла термостабильности θ достигаются в плёнках различных кристаллографических ориентаций. При этом рассмотренная модель не накладывает ограничений на величину поля анизотропии и температурные производные магнитных параметров. Поэтому полученные соотношения могут быть использованы для анализа ТКЧ как в слабо, так и в сильноанизотропных плёнках.

Список литературы

1. Бондаренко Г.Г., Шагаев В.В. //Перспективные материалы. - 2006. - 2. - С.26.
2. Natermann P. // IEEE Trans. - 1984. - MAG-20. - 5. - P.1272.
3. Вапне Г.М. // Обзоры по электронной технике. - Сер1. Электроника СВЧ. - 1984. - 8. P.1060.
4. Яковлев Ю.М. Генделев С.Ш. Монокристаллы ферритов в радиозлектронике. - М.: Сов. радио, 1975.
5. Бондаренко Г.Г., Шагаев В.В. //Перспективные материалы. - 2006. - 5. - С.33.
6. Фетисов Ю.К. // Журнал технической физики. - 1987. - 57. - 2. - С. 2393.
7. Славин А.Н., Фетисов Ю.К. // Журнал технической физики. - 1988. - 58. - 11. - С. 2210.
8. Берегов А.С. // Известия вузов. Радиозлектроника. - 1984. - 27. - 10. - С.9.

INVESTIGATION OF TEMPERATURE CHANGES OF DISPERSIVE DEPENDENCES FOR MAGNETOSTATIC WAVES IN FERRITE FILMS

G.G.Bondarenko^{1,2}, V.V.Shagaev^{1,2}

¹Research Institute of Advanced Materials and Technologies of Moscow State Institute of Electronics and Mathematics (Technical University),

115054, Moscow, Malaya Pionerskaya, 12, tel. +7(495)2355713, E-mail: niipmt@cea.ru

²Moscow State Institute of Electronics and Mathematics (Technical University), 109028, Moscow, B. Trekhsvyatutelskiy side-st., 3/12, tel. +7(495)2351141

It have been investigated temperature changes of dispersive dependences for magnetostatic waves in ferrite films with cubic anisotropy. Analytical expressions for temperature coefficients of frequencies are received. Conditions of thermal stability of frequencies in films with various crystallographic orientations are analysed.

ВАКУУМНЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС «СПРУТ» ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ УПРОЧНЯЮЩИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТРУКТУР ИЗДЕЛИЙ ПЛАЗМЕННЫМИ МАГНЕТРОННО-ДУГОВЫМИ МЕТОДАМИ

Д.П. Борисов¹⁾, К.Н. Детистов¹⁾, В.В. Ежов¹⁾, А.Д. Коротаев²⁾, С.А. Линник¹⁾, Г.Е. Ремнёв¹⁾

¹⁾ Научно-исследовательский институт высоких напряжений, пр. Ленина, 2а, Томск, 634050, Россия, тел/факс: +7(3822)419158, e-mail: remnev@hvd.tpu.ru

²⁾ Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050, Россия, тел: +7(3822)530394, e-mail: korotaev@phys.tsu.ru

Представлен новый метод формирования качественных упрочняющих структур на поверхностях металлических изделий путем совмещенного воздействия плазменных потоков, формируемых электрическими разрядами различной природы в едином вакуумном реакционном объеме. Приведены параметры и характеристики высокопроизводительной вакуумной установки с рабочим технологическим объемом 0,7 м³ – плазменного магнетронно-дугового комплекса комбинированных технологий формирования градиентно-композиционных поверхностных слоев изделий, состоящего из 8 плазменных источников на основе магнетронного, вакуумного и самостоятельного газового дуговых разрядов. Возможности представленного комплекса позволяют создавать контролируемые структурно-фазовые состояния материала основы изделия и осаждаемых покрытий.

Введение

Несмотря на активное развитие в течение многих лет исследовательских и опытно-конструкторских разработок по созданию вакуумных ионно-плазменных методов и технологий модификации изделий с целью повышения их эксплуатационных характеристик, в настоящее время отсутствуют эффективные высокопроизводительные обобщенные комплексные технологии вакуумной ионно-плазменной обработки материалов и изделий. Существующие на сегодняшний день вакуумно-плазменные методы модификации поверхностей различных материалов, такие как ионно-плазменное азотирование [1] или цементация [2], плазменно-иммерсионная ионная имплантация [3], нанесение покрытий электродуговым [4] и магнетронным [5] методами, а также способы комбинирования некоторых из них [6-9], не позволяют обеспечить необходимый набор свойств металлоизделий, определяемый требованиями техногенного производства.

Представленная в данной статье разработка была вызвана идеей авторов о возможности создания эффективных технологических процессов конструирования градиентно-слоистых многокомпонентных поверхностных структур материалов с высокими эксплуатационными свойствами путём совместного применения в едином вакуумном технологическом цикле многих известных ионно-плазменных методов поверхностной модификации. В статье приведены результаты по разработке плазменного магнетронно-дугового комплекса высокопроизводительных комбинированных технологий формирования градиентно-композиционных структур поверхностных слоев изделий методами ионно-плазменного легирования, в том числе, азотирования, ионного миксинга, плазменно-иммерсионной ионной имплантации и осаждения покрытий магнетронным и электродуговым методами в едином вакуумном цикле. Представленный комплекс, получивший название «СПРУТ», основан на применении в одной технологической вакуумной камере объемом 0,7 м³ 8-ми источников: плазмы 2-х электродуговых испа-

рителей, 4-х магнетронно-распылительных систем и 2-х генераторов газовой плазмы в больших объемах [10]. В настоящее время авторами проводятся исследования и оптимизация параметров электрофизических устройств комплекса с целью повышения эффективности плазменных комбинированных способов обработки изделий из конструкционных сталей и твердого сплава и структурно-технологической аттестации комплекса.

Конфигурация, принципы работы, оборудование

Основные технические характеристики комплекса «СПРУТ»:

1. Размеры комплекса – 4500×3500×3000 мм;
2. Внутренние размеры (объем) рабочей технологической вакуумной камеры – диаметр 1200 мм, высота 660 мм (0,7 м³);
3. Предельное остаточное давление – 5×10^{-4} Па;
4. Рабочее давление – 10^{-2} -1 Па;
5. Материал вакуумной камеры - нержавеющая сталь;
6. Общее количество технологических источников плазмы – 8;
7. Количество электродуговых испарителей – 2;
8. Количество магнетронно-распылительных систем – 4;
9. Количество источников (генераторов) газовой плазмы – 2;
10. Распыляемые материалы – Ti, Al, Mo, Si, C, S, Cu, Co, Sn, Fe, Cr, Ni, В и др.;
11. Рабочие газы – Ar, N₂, O₂, ацетилен и др.;
12. Количество мест для загрузки изделий весом до 10 кг – до 72;
13. Скорость нанесения покрытий – до 5 мкм/ч;
14. Потребляемая мощность – до 100 кВт.

Общий вид комплекса представлен на рис. 1. Вакуумная рабочая камера комплекса выполнена в виде вертикального цилиндрического сосуда и является технологическим объемом, в котором совершаются все ионно-плазменные технологические процессы.

Для быстрой загрузки-выгрузки обрабатываемых изделий, а также для свободного доступа к внутрикамерным устройствам вакуумная камера имеет оригинальную дверь, представляющую собой отъемную поворачиваемую на шарнирах 1/3 часть вакуумной камеры. Боковая поверхность рабочей технологической вакуумной камеры имеет 8 равномерно расположенных вдоль всей своей длины посадочных фланцев ISO-250 для установки технологических источников плазмы. Верхняя (потолочная) стенка рабочей вакуумной камеры имеет центральный патрубок с размером ISO-320 для установки системы высоковакуумной откачки с применением криогенного насоса с производительностью 5000 л/с, которая обеспечивает низкое остаточное давление и улучшение контроля процессов синтеза покрытий.

Технологическая вакуумная камера выполнена с двойными стенками, образующими полость между ними – «водяную рубашку» для водяного охлаждения-нагрева.

Для поддержания необходимого состава рабочей газовой среды во время проведения технологических процессов комплекс оснащён 2-канальной системой напуска рабочих газов с применением автоматических регуляторов потока газов.

Во время технологических процессов ионно-плазменной обработки изделия размещаются на манипуляторе вращения и позиционирования изделия, позволяющем подавать на изделия потенциал до 20 кВ относительно вакуумной камеры.

Контроль температуры изделий во время технологического процесса производится с помощью термпар, введённых в рабочий объём, и пирометра инфракрасного излучения.

В наших экспериментах по исследованию эффективности созданного комплекса технологические источники: генераторы газовой плазмы, магнетронно-распылительные системы и электродуговые испарители были установлены на рабочей технологической вакуумной камере в соответствии со структурной электрофизической схемой проведения исследований по разработке комбинированных методов формирования упрочняющих слоистых поверхностных структур и покрытий изделий, приведённой на рис. 2.

В структуре комплекса задействованы три типа совмещённых в едином пространстве объёмных электрических разрядов с общим анодом, которым является вся внутренняя поверхность вакуумной камеры, и соответствующие им технологические источники плазмы.

Для создания во всём объёме рабочей технологической вакуумной камеры низкотемпературной газоразрядной плазмы на вакуумной камере установлены два генератора плазмы газов и смесей газов (инертных и реактивных) на основе самостоятельного дугового разряда с термоэмиссионным катодом [10]. Генераторы обеспечивают плотность газовой плазмы в диапазоне 10^8 - 10^{11} см⁻³ при температуре электронов 3-4 эВ независимо от давления рабочего газа в диапазоне 10^{-2} -1 Па и параметров других плазменных источников комплекса.

Для создания в рабочем объёме атомарных потоков и плазмы твёрдых материалов конфигу-

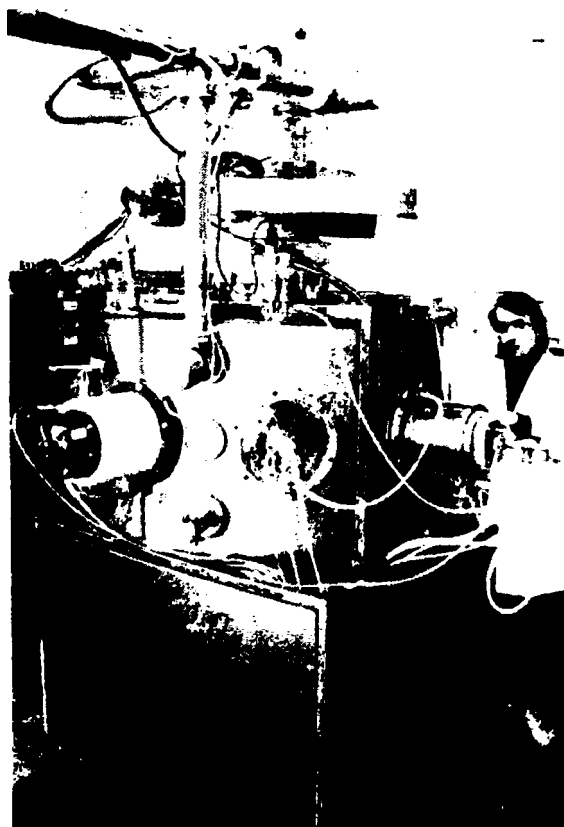


Рис. 1. Общий вид комплекса «СПРУТ»

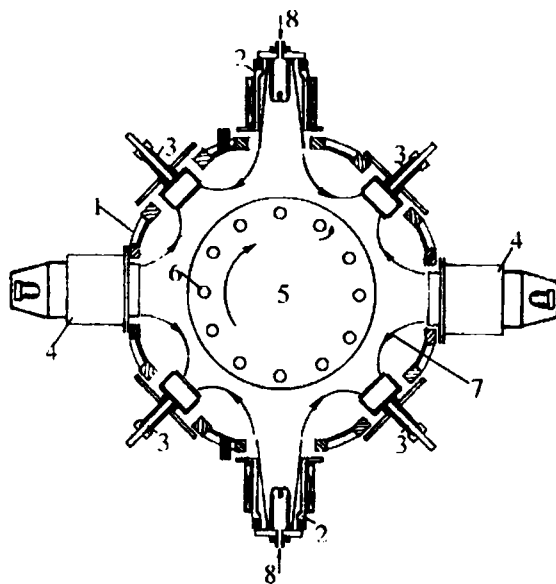


Рис. 2. Структурная электрофизическая схема комплекса «СПРУТ»: 1 – технологическая вакуумная камера; 2 – генераторы газовой плазмы; 3 – магнетронно-распылительные системы; 4 – электродуговые испарители; 5 – манипулятор вращения изделий; 6 – обрабатываемое изделие; 7 – линии замкнутого магнитного поля («магнитная стенка»); 8 – подача рабочего газа

рация комплекса включает в себя четыре магнетронно-распылительные системы, которые снаб-

жены плоскими круглыми катодами – мишенями диаметром 120 мм и толщиной 6-10 мм. Мишени выполнены как из чистых металлов, так и из композитных материалов, содержащих различные композиции элементов Ti, Al, Cr, Cu, C, Mo, Ni, Co, Sn, Fe, Si, B, S и др.

Для высокоскоростного нанесения покрытий различного состава применяются источники паров и плазмы металлов и их соединений на основе вакуумного электродугового разряда (электродуговые испарители), ток которых меняется в пределах от 40 до 250 А, при этом обеспечивается скорость осаждения покрытий до 5 мкм/ч.

Благодаря применению несбалансированных магнетронно-распылительных систем и специальному включению магнитных систем всех технологических источников плазмы относительно друг друга в центре вакуумной камеры комплекса создается область, ограниченная линиями замкнутого магнитного поля, охватывающая пространство размещения обрабатываемых изделий. Образующая эту область «магнитная стенка» предотвращает уход быстрых электронов из области разрядов (области обработки изделий). Ввиду этого быстрые электроны совершают осцилляции в данной области и производят ионизацию, возбуждение и активацию атомов распыляемого вещества, что должно привести к увеличению энергии осаждаемых частиц и к повышению качества покрытия. Кроме того, вследствие повышения степени ионизации в такой схеме, предполагается повышение скорости осаждения покрытий за счет более эффективного использования материала катодов и атомов рабочего газа. При этом количество микрокапельной фазы электродуговых испарителей должно уменьшиться, ввиду накопления в объеме осциллирующих плазменных электронов, которые должны испарять и измельчать микрокапли. Такую систему, сочетающую в себе совместное применение в одном реакционном пространстве многих источ-

ников плазмы, усиленное за счёт образованной «магнитной ловушки» можно назвать «плазменным котлом».

Заключение

В зависимости от величины напряжения смещения подложек в плазме комплекса можно обеспечить различные режимы воздействия плазменных потоков на обрабатываемую поверхность с широким спектром изменения их энергии. Ввиду этого, в комплексе могут быть реализованы такие технологические процессы как очистка и активация поверхности, травление, легирование, ионный миксинг, плазменно-иммерсионная ионная имплантация, плазмоассистированное осаждение покрытий.

Список литературы

1. Щанин П.М., Коваль Н.Н., Гончаренко И.М., Григорьев С.В. // ФХОМ.-2001.-3.-С.16.
2. Suh B-S, Lee W-J. // Thin Solid Films.-1997.-295.-P.185.
3. Uglov V.V., Khodasevich V.V., Kuleshov A.K., Fedotova J.A., Rusalsky D.P., Guenzel R., Richter E. // J. Vac. Sci. Technol.-1999.-B17(2).-P.836.
4. Boxman R.L., Zhitomirsky V.N. // Rev. Sci. Instrum.-2006.-77.-P.1.
5. Mayrhofer P.H., Kunc F., Musi J., Mitterer C. // Thin Solid Films.-2002.-415.-P.151.
6. Sanchette F., Damond E., Buvron M., et al. // Surf. Coat. Technol.-1997.-94/95.-P.261.
7. Борисов Д.П., Гончаренко И.М., Коваль Н.Н. // ФХОМ.-1997.-4.-С.40.
8. Scharin P.M., Koval N.N., Lopatin I.V., et al. // Proc. 6th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, September 23-28, Tomsk, Russia, 2002, P.112.
9. Lopatin I.V., Akhmadeev Yu. Kh., Denisov V.V., et al. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Ser. Fizika.-2007.-9.-Appendix.-P.98.
10. Borisov D.P., Gusev V.I., Starostin G.T. // Proc. 9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, September 21-26, Tomsk, Russia, 2008, P.103.

VACUUM TECHNOLOGICAL COMPLEX «SPRUT» FOR FORMATION OF HIGH-QUALITY STRAIN-HARDENING SURFACE STRUCTURES OF PRODUCTS BY PLASMA MAGNETRON-ARC METHODS

D. Borisov¹⁾, K. Detistov¹⁾, V. Ezhov¹⁾, A. Korotaev²⁾, S. Linnik¹⁾, G. Remnev¹⁾

¹⁾ High Voltage Research Institute, 2a, Lenin Ave., Tomsk, 634050, Russia, E-mail: remnev@hvd.tpu.ru

²⁾ Tomsk State University, 36, Lenin Ave., Tomsk, 634050, Russia, E-mail: korotaev@phys.tsu.ru

New method of formation of high-quality strain-hardening structures on surfaces of metallic products by way of combined impact of plasma fluxes, formed by electric discharges of different nature in single vacuum reaction volume is represented. Described are parameters and characteristics of high-production vacuum installation with the working technological volume of 0.7 m³, plasma magnetron-arc complex of combined technologies of formation of gradient-composite surface layers of products. The complex consists of 8 plasma sources based on magnetron, vacuum and non-self-maintained gaseous arc discharges. It is shown, that the represented complex allows to create controlled structure-phase conditions of material of product base and deposited coatings.

МАГНЕТРОННОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК ОКСИДА ТАНТАЛА С ЭЛЕКТРЕТНЫМ ЗАРЯДОМ

А.П. Бурмаков, В.Н. Кулешов

Белгосуниверситет, пр. Независимости 4, 220030, г. Минск,

Тел: +375 17 2120880, E-mail: burmakov@bsu.by

Рассматриваются алгоритмы управления расходом кислорода в процессах магнетронного осаждения пленок оксида тантала. Сравниваются алгоритмы, использующие влияние расхода кислорода на электрические характеристики разряда и оптическую эмиссию плазмы разряда. Рассмотрены результаты определения оптических характеристик и элементного состава пленок. Предлагается методика формирования электретного заряда в пленках оксида тантала непосредственно в процессе их магнетронного осаждения. Представлены результаты измерения электретного потенциала и времени его релаксации.

Введение

Тонкие пленки оксида тантала обладают высоким показателем преломления и слабым поглощением в видимом диапазоне, поэтому используются в многослойных покрытиях интерференционных фильтров, как антиотражающее покрытие для солнечных батарей и в оптических волноводах. Кроме того, оксид тантала является материалом с высокой диэлектрической проницаемостью и хорошими изоляционными свойствами. Поэтому тонкие слои оксида тантала перспективны для использования в качестве диэлектрика в приборах микроэлектроники. Благодаря высокой химической и био-инертности и возможности создания электретного заряда, пленки оксида тантала являются перспективным материалом в медицине. В частности, весьма эффективно использование электретных пленок оксида тантала в составе имплантантов при лечении переломов костей и др. [1]. Известные и хорошо изученные электреты на основе полимерных материалов не пригодны для этих целей.

Неустойчивость процесса реактивного магнетронного распыления приводит к необходимости управления в реальном времени расходом кислорода. По этой причине первой решаемой в настоящей работе задачей является разработка оптимального способа управления, позволяющего достичь высокой воспроизводимости элементного состава пленок. Вторая задача – это поиск возможностей придать пленкам оксида тантала электретного заряда непосредственно при их осаждении, а не традиционным путем последующей электризации пленок в коронном разряде на отдельной технологической установке [1]. Единственной работой, где решалась такая задача, является [2]. Путем подачи потенциала смещения на подложкодержатель получен отрицательный электретный потенциал $0,6 \pm 1$ В, что значительно ниже возможностей коронного разряда.

Управление расходом газов при осаждении оксида тантала.

Воспроизводимость химического состава пленок оксидов можно обеспечить путем управления расходом кислорода и аргона. Практически во всех случаях управление расходом аргона осуществляется с помощью обратной связи между выходным сигналом вакуумметра и сигналом на натекатель аргона, что позволяет поддерживать в вакуумной камере требуемую величину давления

смеси газов аргон-кислород. Для управления расходом кислорода можно использовать зависимость электрических параметров магнетронного разряда или характеристик спектра оптического излучения разряда от содержания кислорода в вакуумной камере. Применение какого-либо из этих способов определяется как требуемой воспроизводимостью, так и характером зависимости параметров и оптического спектра от содержания кислорода.

Для процессов осаждения оксидов титана, индий-олова, алюминия, меди, хрома и др. в видимой области спектров присутствуют спектрально чистые интенсивные линии этих элементов (например, Ti 499,1, Al 396,1, In 451,1, Cu 521,8, Cr 425,4 нм). Причем при осаждении высших оксидов их интенсивность значительно превышает шумовой сигнал спектральных датчиков излучения, что позволяет с большой точностью поддерживать состав осаждаемого потока путем управления расходом кислорода по отношению интенсивности линии кислорода к линии материала катода. Это дает преимущество оптическому управлению, используя как одноканальный, так и двухканальный алгоритм управления [3].

В данной работе для осаждения пленок оксида тантала использован планарный магнетрон постоянного тока при мощности разряда $0,2 \pm 0,5$ кВт и давлении в вакуумной камере $0,4 \pm 0,5$ Па.

С целью выбора способа управления, позволяющего достичь высокой воспроизводимости состава пленок, было исследовано влияние относительного содержания кислорода на электрические и оптические характеристики разряда. Исследования проводились с помощью оптической системы [3] на основе спектрометра S100 с ПЗС приемником. Система позволяла регистрировать в интервале 250–1100 нм относительную интенсивность спектральных линий и молекулярных полос оптического спектра разряда, а также использовать эти элементы спектра для управления расходом кислорода.

На рис. 1 и рис. 2 представлены результаты этих исследований. В качестве относительного содержания кислорода в вакуумной камере выбрано отношение интенсивности наиболее яркой атомной линии кислорода OI 777,3 нм к интенсивности атомной линии аргона ArI 706,7 нм.

Выбор данной линии аргона обусловлен тем, что ее интенсивность максимально близка к ин-

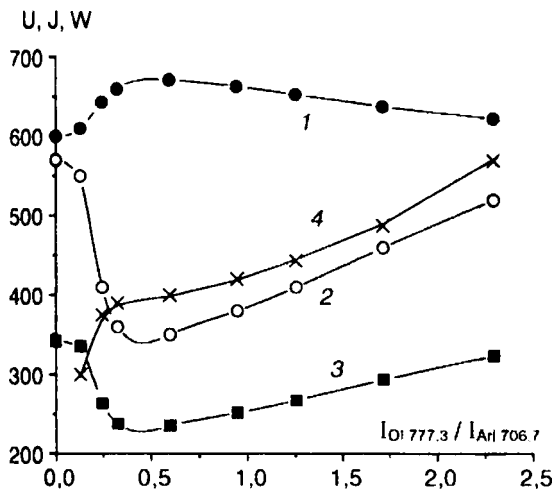


Рис. 1. Зависимость напряжения (1) в В, тока (2) в мА, мощности разряда (3) в Вт и расхода кислорода (4) в относительных единицах от отношения интенсивностей линии кислорода к линии аргона.

тенсивности линии кислорода для режимов осаждения оксида тантала с составом, близким к составу высшего оксида. Кроме этого, близость длин волн и интенсивностей вносит минимальную ошибку при измерении интенсивностей этих линий с помощью спектрометра.

Из рис. 1 видно, что содержание кислорода заметно влияет на ток и напряжение разряда. Наличие экстремума кривых (1–3) свидетельствует о переходе поверхности катода из «металлического» состояния в «оксидное». На это указывает также поведение расхода кислорода (кривая 4), которое согласуется с принятыми представлениями о переходных процессах в системе распыляемая мишень-плазма-подложка [4].

Крутизна кривой (2) при $I_O / I_{Ar} < 0,3$ и $I_O / I_{Ar} > 0,8$ позволяет, в принципе, использовать данную зависимость для управления расходом кислорода на указанных участках путем поддержания заданной величины тока. Однако при реализации этого способа нами была обнаружена низкочастотная нестабильность спектральных элементов кислорода, аргона и материала катода на уровне десятков процентов, что приводит к нестабильности состава осаждаемого оксида.

Следует отметить, что практически во всех работах, например [5–7], посвященных магнетронному осаждению оксида тантала, процесс проводился при фиксированном расходе кислорода относительно расхода аргона. Причем осаждение проводилось при «оксидном» состоянии катода, что позволяло наносить пленки не с любым составом, а с составом, близким к высшему оксиду.

Особенностью оптического спектра магнетронного разряда с танталовым катодом является отсутствие в видимой области спектра интенсивных линий тантала. Наиболее яркие линии расположены в УФ области, где чувствительность ПЗС фотоприемников и фотодиодов резко снижается, что приводит к большим ошибкам измерения.

Поведение интенсивностей основных элементов оптического спектра разряда с изменением

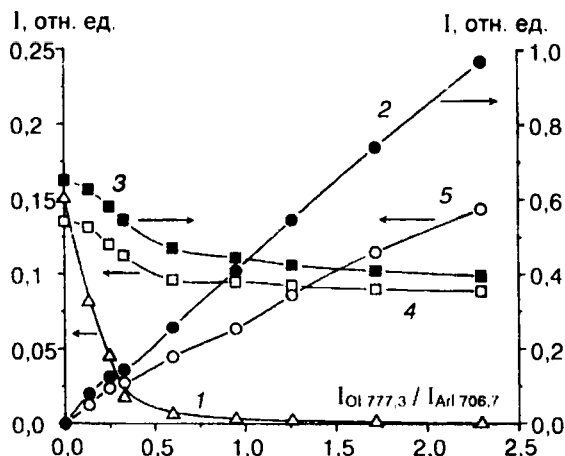


Рис. 2. Зависимость интенсивности атомной линии тантала $\text{TaI } 468,2 \text{ нм}$ (1), кислорода $\text{OI } 777,3 \text{ нм}$ (2), аргона $\text{ArI } 706,7 \text{ нм}$ (3) и $\text{ArI } 419,8 \text{ нм}$ (4), молекулярной полосы $\text{O}_2 \text{ } 559\text{--}561 \text{ нм}$ (5) от отношения интенсивностей линии кислорода к линии аргона.

содержания кислорода представлено на рис. 2. Наблюдается резкий спад интенсивности линии тантала (в 20 раз) для $I_O / I_{Ar} < 0,5$. Основная причина такого спада – окисление поверхности катода. Снижение мощности разряда на этом участке I_O / I_{Ar} составляет 32 % и не может обусловить указанный спад интенсивности линии тантала. Интенсивность линий аргона для $I_O / I_{Ar} < 0,5$ хорошо коррелирует с величиной мощности разряда. При $I_O / I_{Ar} > 0,8$ небольшое снижение интенсивности линий аргона обусловлено суммарным влиянием роста мощности и снижения расхода аргона, поскольку поддерживалась величина давления в вакуумной камере при росте расхода кислорода. Интенсивность линии тантала в области $I_O / I_{Ar} > 0,8$ приближается к уровню шумового сигнала, что не позволяет измерять ее с необходимой точностью. Величина и рост интенсивности основных элементов кислорода в области $I_O / I_{Ar} > 0,1$ позволяют использовать их с целью управления расходом кислорода. По причине значительного превышения интенсивности линии $\text{OI } 777,3 \text{ нм}$ над наиболее яркой полосой $\text{O}_2 \text{ } 559\text{--}561 \text{ нм}$ использование данной линии предпочтительнее. Таким образом, если рассматривать весь диапазон $I_O / I_{Ar} > 0,1$, оптимальным для воспроизводимости состава пленок оксида тантала является алгоритм управления кислородом по отношению интенсивности линии кислорода $\text{OI } 777,3 \text{ нм}$ к линии аргона $\text{ArI } 706,7 \text{ нм}$. Для малых величин I_O / I_{Ar} можно использовать интенсивность линии тантала или отношение I_O / I_{Ta} , а для $I_O / I_{Ar} > 0,1$ линию кислорода. Однако, любой одноканальный алгоритм управления (один спектральный элемент) требует стабильности или высокой воспроизводимости мощности разряда.

Спектрофотометрическое определение пропускания пленок TaO_x , осажденных на стеклянные подложки при комнатной начальной температуре показало, что коэффициент пропускания пленок достигает максимальной величины 88±90 % при $I_O / I_{Ar} > 1$. Это может свидетель-

ствовать об осаждении пленок с составом, близким к составу высшего оксида. В диапазоне уменьшения I_O / I_{Ar} от 1 до 0,2 происходит резкий спад пропускания до 5%, что соответствует «переходным» режимам нанесения и согласуется с поведением кривых рис. 1. Оже-спектроскопия пленок TaO_x , нанесенных на кремниевые подложки, показала, что с ростом I_O / I_{Ar} от 0,9 до 2 величина x увеличивается от 1,7 до 2,3. Это указывает на приближение состава пленок к составу высшего оксида. Результаты анализа пленок TaO_x методом просвечивающей электронной микроскопии показали их аморфность при $I_O / I_{Ar} > 1$.

Электризация пленок оксида тантала

С целью получения электретного заряда в осаждаемых пленках проводилась подача на подложки возрастающих в процессе осаждения постоянных положительных потенциалов U_{cm} и чередующихся положительных и отрицательных импульсов. Для регулировки энергии и плотности потока заряженных частиц на подложку перед ней помещалась сетка, позволявшая создавать ускоряющую разность потенциалов для электронов и отрицательных ионов кислорода путем подачи к ней потенциала $U_{сет}$. В качестве подложек использовались стальные, а также кремниевые пластины без и с термическим оксидом.

Максимальный электретный потенциал $U_{эл}$ составлял $-(20 \div 23)$ В был получен на подложках $Si+SiO_2$ при $U_{сет} = 10$ В. Первые две минуты осаждения подложка заземлялась ($U_{cm} = 0$), последующие пять минут подавались импульсы смещения длительностями 5 мс. Интервал между импульсами 90 мс. Амплитуда отрицательного импульса 30 В, амплитуда положительного импульса ступенчато возрастала от 30 до 50 В. На Si подложках максимальный $U_{эл}$ составлял $-(3,5 \div 4)$ В при $U_{сет} = 5$ В и U_{cm} плавно возрастающем в интервале $0 \div 30$ В. На стальных подложках был получен электретный потенциал $-(1,2 \div 3)$ В при $U_{сет} = 5$ В и U_{cm} плавно возрастающем в интервале $0 \div 10$ В.

Величина электретного потенциала измерялась компенсационным методом вибрирующего зонда. С течением времени определялась релаксация (уменьшение) $U_{эл}$ при нормальных услови-

ях хранения. Минимальная релаксация обнаружена для структур TaO_x-SiO_2-Si . Спад $U_{эл}$ составлял около 10% за 20 суток. Для структур TaO_x-Si $U_{эл}$ снижалось на 50% за 8-10 суток. В дальнейшем электретный потенциал изменялся слабо. Для TaO_x на стальных подложках $U_{эл}$ падало практически до нуля за несколько суток.

Качество пленок TaO_x (с точки зрения пригодности для формирования стабильного электретного заряда) проверялось путем их электризации в коронном разряде. Установлено, для случаев TaO_x-Si и TaO_x -сталь не достигается максимальный $U_{эл}$, который определяется потенциалом сетки коронного разряда. Внесенный $U_{эл}$ составлял 35 и 13 В для указанных случаев соответственно при максимально возможном 100 В.

Заключение

Показано, что применение оптического управления расходом кислорода в процессах магнетронного распыления позволяет воспроизводимо получать пленки оксида тантала в широком диапазоне их оптических характеристик и состава.

Установлено, что использование устройств подачи электрического потенциала на подложкодержатель и сетку позволяет получать значительный электретный потенциал в пленках оксида тантала при их осаждении. Для повышения электретного потенциала необходима оптимизация условий осаждения.

Список литературы

1. Патент РФ №2146112 А61В17/56.
2. Быстров Ю.А., Комлев А.Е. // Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники: Труды международной н.-т. конференции. – Дивноморское, 2004. – Ч.2. – С.193.
3. Бурмаков А.П., Кулешов В.Н. // Журнал прикладной спектроскопии. – 2007. – 3. – С.412.
4. Бурмаков А.П., Зайков В.А., Лабуда А.А., Черный В.Е. // Журнал прикладной спектроскопии. – 1996. – 6. – С.1049.
5. Riekkinen T., Molarius J. // Microelectronic Engineering. – 2003. – 2-4. – P.392.
6. Jagadeesh Chandra S.V., Uthanna S., Mohan Rao G. // Applied Surface Science. – 2008. – 7. – P.1953.
7. Franke E., Schubert M., Trimble C.L., DeVries M.J., Woollam J.A. // Thin Solid Films. – 2001. – 1-2. – P.283.

MAGNETRON DEPOSITION OF TANTALUM OXIDE FILMS WITH ELECTRET CHARGE

A.P. Burmakov, V.N. Kuleshov

Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., Minsk 220030, Belarus,

Phone: +375 17.2120880, E-mail: burmakov@bsu.by

The algorithms of the control of the oxygen flow for the processes of the magnetron deposition of the tantalum oxide films are considered. The algorithms which use the influence of the oxygen flow on the electrical characteristics of the discharge and on the optical emission of the discharge plasma are compared. The results of the determination of the optical characteristics and of the elemental composition of the films are considered. The method of the electret charge forming in the tantalum oxide films directly during the process of its magnetron deposition is suggested. The results of the measurement of the electret potential and of the time of its relaxation are represented.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ НА ДВИГАТЕЛЕ РД33 ЛОПАТОК КОМПРЕССОРА ИЗ СТАЛИ ЭП888Ш, ОБЛУЧЕННЫХ СИЛЬНОТОЧНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

О.А. Быценко¹⁾, А.Г. Пайкин¹⁾, В.А. Шулов¹⁾, Д.А. Теряев¹⁾, А.Д. Теряев¹⁾,
В.И. Энгелько²⁾, 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

Показано, что сильноточный импульсный электронный пучок микросекундной длительности является высокоэффективным инструментом для модифицирования поверхности лопаток компрессора. Длительными натурными испытаниями на технологическом изделии по разработанной и утвержденной программе были проверены лопатки компрессора ГТД из стали ЭП866Ш, подвергнутые облучению на ускорителе GESA-1. По результатам испытаний принято решение о целесообразности внедрения технологии электронно-лучевой обработки лопаток из стали ЭП866Ш в серийное производство после завершения повторных усталостных испытаний.

Введение

С целью проверки эффективности технологического процесса модификации поверхности лопаток компрессора 7-ей ступени КВД из стали ЭП866Ш сильноточным импульсным электронным пучком (СИЭП) была проведена работа по облучению комплекта лопаток на ускорителе «Геза-1» в НИИЭФА им. Д.В. Ефремова (г. Санкт-Петербург) при плотности энергии 20-22 Дж/см² [1-7] четырьмя импульсами для постановки их на изделие 88-005 (технологическое испытание). При проверке усталостной прочности лопаток из данного комплекта было выявлено снижение предела выносливости на 40 МПа, с 480 до 440 МПа при комнатной температуре. При проверке усталостной прочности серийных и обработанных СИЭП лопаток при рабочей температуре 600 °С было отмечено небольшое увеличение предела выносливости с 380 МПа до 450 МПа.

Ресурс двигателя, на котором проходили испытания облученные СИЭП лопатки, был следующим: гарантийный - 350 часов с последующим увеличением наработки по техническому состоянию до 1000 часов по 50 часов; до первого капитального ремонта - 1000 часов. Допустимое суммарное время работы двигателя на максимальном и форсажных режимах за ресурс 1000 часов:

- на учебных режимах (У) - 210 часов;
- на учебно-боевых режимах (УБ) - 10 часов;
- на боевом режиме (Б, режим повышенных температур, РПТ) - 45 минут.

Испытания были проведены этапами без подогрева воздуха (100 этапов в учебном режиме - 148 часов и в учебно-боевом режиме - 7 часов) и с подогревом воздуха (10 и 90 циклов в учебном режиме - 62 часа и в учебно-боевом режиме в режиме повышенных температур - 45 минут и в режиме без повышения температуры - 3 часа).

Материалы, оборудование и методики исследования

В качестве объектов исследования использовались лопатки компрессора двигателя РД33 из

стали ЭП866Ш ферритного класса с карбидным упрочнением (15X16K5H2MBФAB-ш по ТУ14-1-2756-79), химический состав и режимы термообработки которой, приведены ниже: (Fe; 1,7-Ni; 0,13-C; 15-Cr; 1,35-Mo; 4,5-Co; 0,6-Mn; 0,18-V; 0,2-Nb; 0,6-Si; 0,03-N; 0,02-S; 0,03-P; 0,65-W); закалка в струе аргона от 1100 °С; отпуск при 700 °С в течение 2 час 30 мин; отпуск при 650 °С в течение 2 час 30 мин. В настоящей работе исследовались серийные и облученные лопатки, прошедшие наработку в течение 350 часов. Лопатки, прошедшие наработку, разрезались на электроэрозсионном станке и исследовались методами: электронной Оже-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и оптической металлографии.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Результаты исследования и испытаний исходных и облученных лопаток приведены на рис. 1-5 и в таблице 1. Внешний вид и облученных лопаток 7 ступени ротора компрессора высокого давления ГТД из стали ЭП866Ш, прошедших наработку на двигателе в течение 350 часов, представлен на рис. 1. После завершения испытаний визуальным осмотром было установлено (рис. 1), что как обработанные СИЭП, так и серийные лопатки находятся в неудовлетворительном состоянии. Полученные при эксплуатации повреждения, обусловленные попаданием в компрессор постороннего предмета, настолько значительны, что невозможно провести сравнительные усталостные испытания серийных и облученных лопаток. Исследования состояния поверхностных слоев лопаток были проведены методами оптической металлографии, электронной Оже-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, а также измерений микротвердости и шероховатости. Из полученных данных были сделаны следующие выводы: обработанные СИЭП лопатки из стали ЭП866ш по сравнению с серийными обладают значительно меньшими величинами микротвердости, концентраций кислорода, толщин окисленных слоев и содержания оксидов и шпинелей (мг/мм²).

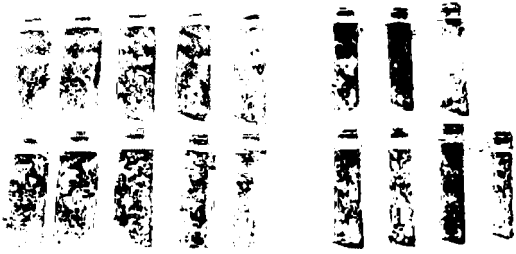


Рис. 1 Внешний вид серийных и облученных лопаток из стали ЭП866Ш после 350-часовой эксплуатации на двигателе РД-33.

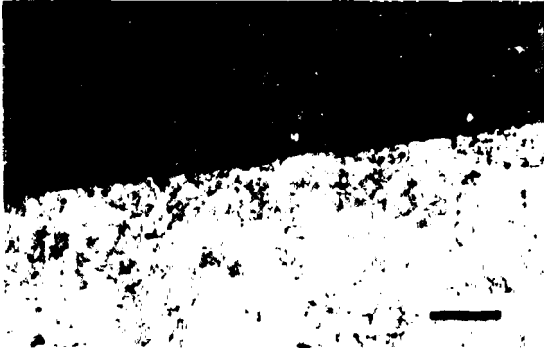


Рис. 2. Микроструктура материала в поверхностном слое серийных лопаток после завершения испытаний на двигателе 870883172005.



Рис. 3. микроструктура материала в поверхностном слое обработанных СИЭП лопаток после завершения испытаний на двигателе 870883172005.

Из полученных данных видно, что обработанные сильноточным импульсным электронным пучком лопатки из стали ЭП866Ш по сравнению с серийными обладают значительно меньшими величинами микротвердости, концентрации кислорода, толщин окисленных слоев и содержания оксидов и шпинелей. мг/мм²).

Таблица 1. Результаты рентгеновского фазового анализа, а также измерений микротвердости и шероховатости поверхности серийных и облученных электронным пучком лопаток, прошедших испытания на двигателе РД33.

Лопатки	Фазовый состав	H _v , ед. HV (P=2 Н)	R _a , мкм ±0,03
Серийные	α-фаза, Cr ₃ O ₃ , Fe ₂ CrO ₄	640±50	0.61
СИЭП	α-фаза, карбиды, Cr ₃ O ₃ -следы	420+20	0.32

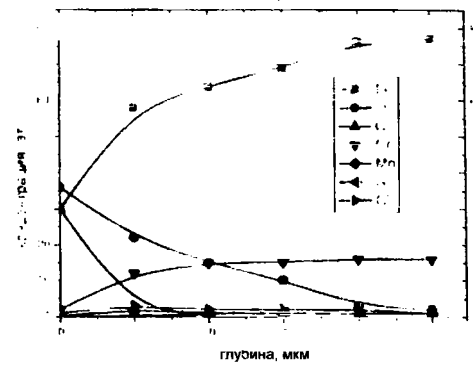


Рис. 4. Распределение элементов в поверхностном слое серийных лопаток после завершения испытаний на двигателе 870883172005

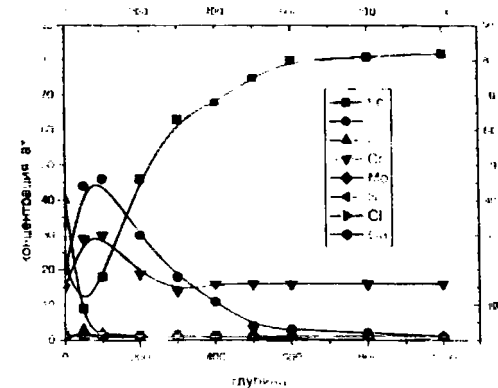


Рис. 5. Распределение элементов в поверхностном слое обработанных СИЭП лопаток после завершения испытаний на двигателе РД33.

Заключение

Длительными натурными испытаниями на технологическом двигателе РД33 (таблица 2) и последующими исследованиями было установлено, что:

Таблица 2.

Показатели наработки двигателя РД-33 №88-Т8 серии 3 за периодические испытания

№ ресурса	Этапы без подогрева воздуха				Этапы с подогревом воздуха				Итого (ч:мин)					
	Кол. эта. Б.1	Наработка на М+Ф (ч:мин)			Кол. во циклах	Наработка на М+Ф (ч:мин)			С без подогрева воздуха на входе	Общ. наработка без реж. М+Ф				
		Режим "У"	Раж. "УБ"	Сумм		По рис. Д1	Раж. "У"	Сум			Общая за ресурс			
1000	100	148:00	7:00	165:00	10	90	62:00	3:00	0:45	65:45	235:50	106:00	220:45	341:50
1200	120	177:36	9:24	186:00	12	108	74:24	3:36	0:54	78:54	262:00	126:00	264:54	410

Запуск	Запуск		Приемистость	
	100	120	МГ-М	3700
Запусков ложных	100	120	МГ-ЧФ	4400
Прокурток	100	120	Встреч до М	300
Запусков с выходом на М	100	120	Встреч до ЧФ	160
Запусков "холл" с выходом на ЧФ	60	72		192
Запусков с выходом на п.ч. = 85+0.5	700	840		
Запусков с выходом на МГ	1440	1728		
Всего	2500	3000	Всего	5600
За ресурс	1000	1200	За ресурс	1000

- с точки зрения проверки эффективности технологического процесса модифицирования поверхности лопаток компрессора из стали ЭП866Ш сильноточным импульсным электронным пучком

для повышения жаростойкости и коррозионной стойкости, признать результаты испытаний положительными (толщины окисленных за время испытаний поверхностных слоев для серийных лопаток достигли 20-25 мкм, а для обработанных электронным пучком деталей глубина проникновения кислорода в матричные слои не превысила 1 мкм);

- поскольку вследствие попадания в компрессор постороннего предмета провести сравнительные усталостные испытания прошедших наработку на двигателе лопаток не представилось возможным, необходимо выполнить повторные испытания на технологической машине для проверки эффективности обработки электронным пучком лопаток из стали ЭП866Ш по критерию усталостной прочности;

- решение о целесообразности внедрения технологии электронно-лучевой обработки лопаток из стали ЭП866Ш должно быть после завершения повторных усталостных испытаний и повторных

длительных испытаний на технологическом двигателе.

Список литературы

1. Сулима А. М., Шулов В. А., Ягодкин Ю. Д. Поверхностный слой и эксплуатационные свойства деталей машин. М.: Машиностроение - 1988. - 240 с
2. Пайкин А.Г., Белов А.Б., Энгелько В.И. и др // Физика и химия обработки материалов. – 2005. - №2. - с. 32-41.
3. Пайкин А.Г., Белов А.Б., Энгелько В.И. и др. Упрочняющие технологии и покрытия – 2005. – №11. - с. 9-18.
4. Белов А.Б., Крайников А.В., Львов А.Ф., Пайкин А.Г., Шулов В.А., Ремнев Г.Е., Энгелько В.И., Ткаченко К.И. // ж. Двигатель, №2. - 2006. - с. 8-11.
5. Engelko V., Muller G., Yatsenko// J. Vacuum. – 2001. – v. 62. – p. 211
6. Пайкин А.Г., Белов А.Б., Энгелько В.И. и др.// Конверсия в машиностроении. – 2004. - №6. - с. 59-69.
7. Пайкин А.Г., Белов А.Б., Энгелько В.И. и др.// Физика и химия обработки материалов. – 2005. - №2. - с. 32-41.

THE RESULTS OF TESTS IN CONTENT OF RD33 GAS TURBINE ENGINE OF EP866SH STEEL COMPRESSOR BLADES IRRADIATED WITH INTENSE PULSED ELECTRON BEAM

V.A. Shulov¹⁾, O.A. Bytsenko¹⁾, D. A. Teryaev¹⁾, A. D. Teryaev¹⁾, V. I. Engelko²⁾, K.I. Tkachenko²⁾

¹⁾ Chernyshev machine-building enterprise, 7. Vishnevaya street, 125362 Moscow, Russia, Phone: (495) 4914988, Fax: (495) 491565 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

It is shown that intense pulsed electron beam of microsecond duration is a high effective instrument for repair of compressor blades. The EP866SH steel compressor blades irradiated at GESA-1 accelerator were tested by long life tests in content of gas turbine engine with developed and pointed program. The conclusion on introduction of electron-beam technology for treatment of EP866SH steel blades into serial production will be made after finishing the secondary fatigue tests.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Г.Ф. Громыко, Н.П. Мацука

Институт математики НАН Беларуси, ул. Сурганова, 11, Минск, Беларусь
220072, e-mail: grom@im.bas-net.by, matsuka@im.bas-net.by

Построена математическая модель процесса высокотемпературной лазерной обработки движущимся источником предварительно нанесенного на подложку композиционного порошка. Для решения построенной системы нелинейных уравнений разработан разностный метод, основанный на физических особенностях процесса и учитывающий его основные технологические параметры.

Введение

Одним из способов продлить срок службы деталей машин является нанесение на них износостойких, упрочняющих покрытий [1], что гораздо экономичнее, чем изготовление всей детали из прочных, но дорогостоящих материалов.

Процесс лазерной обработки сопровождается поверхностным воздействием мощного источника энергии, вызывающего нагрев (плавление) обрабатываемого материала и его последующее охлаждение в малой зоне действия. Упрочнение поверхностного слоя за счет включения неметаллических крупных зерен карбида вольфрама для никелевых сплавов накладывает определенные условия на характер тепловых процессов, протекающих в системе покрытие-основа. Наличие в покрытии смеси порошков с различным составом и формой приводит к сложному неравномерному нагреву. Происходящие при этом процессы определяются в первую очередь изменением температуры. Ниже предлагается тепловая модель, включающая теплообмен между зернами тугоплавкого карбида вольфрама и расплавленным металлом. На ее основе анализируется уменьшение пористости нанесенного покрытия.

Одним из важнейших результатов лазерной обработки пористого покрытия является уменьшение процента пористости, а, следовательно, увеличение прочности нанесенного покрытия.

Для исследования построена математическая модель и численный метод ее решения, основанный на технологических и физических особенностях рассматриваемых процессов. Подобный подход к моделированию тепловых процессов можно применить и для задач с различными включениями материалов.

Модель тепловых процессов

При разработке модели принято допущение о составе нанесенного порошка, который предполагается термонейтральным по характеру взаимодействия компонентов при нагреве.

Рассмотрим обрабатываемый образец детали в форме бруска, на верхний край которого нанесен порошок никеля с включенными крупными зернами карбида. Верхний слой порошка подвергается воздействию лазерного луча, движущегося со скоростью V , параллельно краю и смещающемуся после каждого прохода вдоль детали на некоторое заданное расстояние dx_i . Непрерывное воздействие лазера мощностью Q_i производится строго перпендикулярно поверхности дета-

ли, в области контакта лазерного луча с поверхностью образуется пятно радиуса r_i . Будем предполагать, что теплофизические свойства детали в разных направлениях одинаковы.

Режим движения лазера с постоянной скоростью V , задается центром пятна фокусировки:

$$x_i = (k_i - 1)dx_i, \quad y_{k_i} = \begin{cases} y_{0,i} + Vt, & k_i = 2k - 1 \\ L_{y,i} - Vt, & k_i = 2k \end{cases}$$

где k_i – проход луча. Изменение скорости движения и размер перекрытия соседних проходов луча позволяет регулировать тепловые процессы в образце.

В декартовой системе координат, связанной с формой образца $(x, y, z) \in \Omega_d \cap \Omega_p$, математическая модель баланса энергии имеет вид

$$\rho \frac{dH}{dt} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(T) \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda(T) \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda(T) \frac{\partial T}{\partial z} \right) + Q \quad (1)$$

где $T = T(x, y, z, t)$ – температура, $H = H(T)$ – энтальпия, Ω_d – область детали, Ω_p – слой порошка, ρ – плотность, c – теплоемкость и λ – теплопроводность соответствующих материалов; $Q = Q_G + \bar{Q}_m$, где \bar{Q}_m – тепловой поток между компонентами при наличии контакта, Q_G – тепловой поток от границы с учетом поглощения, определяемый согласно [2] из уравнения $\frac{dG}{dz} + kG = 0$, где k – коэффициент абсорбции вещества, $G = G(x, y, z)$ – интенсивность источника:

$$G(x - x_k, y - y_k, z) = G_0(x - x_k, y - y_k) \exp\left(-\int_0^z k dz\right)$$

$$G_0 = G_0 \exp\left(-\left((x - x_k)^2 + (y - y_k)^2\right) / R_i^2\right)$$

Граничное условие для интенсивности G получается при $z = 0$ и имеет гауссово распределение:

$$G(x - x_k, y - y_k, 0) =$$

$$= A(T)G_0 \exp\left(-\left((x - x_k)^2 + (y - y_k)^2\right) / R_i^2\right),$$

$A(T) = 0.1 + 0.2$ – зависит от материала, $G_0 = 10^8 + 10^9$ [Вт · м⁻²]. $k = 10^4 + 10^5$ [см⁻¹].

Тепловые граничные условия на поверхности образца моделируют влияние температуры окружающей среды и рассмотрены в виде граничных

условий теплопередачи с излучением по закону Стефана - Больцмана

$$\lambda(T) \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{\Gamma} = \alpha_T (T - T_g) \Big|_{\Gamma} + \beta \sigma_b (T^4 - T_g^4) \Big|_{\Gamma} + G, \quad (2)$$

где α_T – коэффициент теплопередачи, характеризующий теплообмен на внешней стороне пограничного слоя, T_g – температура окружающей среды, β – коэффициент излучения или степень черноты, σ_b – постоянная Стефана-Больцмана, G – мощность тепловых источников и $\partial T / \partial n$ – производная по внешней нормали \vec{n} в точках Γ .

На поверхности образца (плоскость $z = 0$) интенсивность теплового источника в граничном

$$\text{условии (2): } G_i = G_0 \exp\left(-\frac{(x - x_{k_i})^2 + (y - y_{k_i})^2}{R_i^2}\right)$$

для $(x - x_{k_i})^2 + (y - y_{k_i})^2 \leq R_i^2$ и $G_i = 0$ для $(x - x_{k_i})^2 + (y - y_{k_i})^2 > R_i^2$, где G_0 – удельный поток энергии, поглощенный материалом, R_i – радиус пятна фокусировки лазера. Граничные условия теплообмена для остальных внешних сторон образца имеют вид (2), где $G = 0$.

Математическую модель тепловых процессов для композиционного материала рассматриваем как совокупность балансовых законов энергии отдельных компонент, определяемых согласно (1) с учетом теплообмена между компонентами, находящихся во взаимосвязи (определим переменные индексами $i = 1, 2, 3$ соответственно для карбида вольфрама, никеля и стали.):

$$Q_{10} - \alpha_{12} (T_2 - T_1) S_{12} / V_i, \text{ где } \alpha_{12} - \text{коэффициент теплообмена между WC и Ni, } S_{12} - \text{площадь контакта, } V_i - \text{объем } i\text{-го компонента, } i = 1, 2.$$

На плоскости раздела двух сред (порошковый слой и деталь) $z = L$, рассмотрим условия сопряжения: потоки и температуры соприкасающихся поверхностей одинаковы:

$$\left((1 - \Delta_2) \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial z} + \Delta_2 \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial z} \right) \Big|_{z=L} = \left(\lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial z} \right) \Big|_{z=L},$$

$$(1 - \Delta_2) \bar{T}_1 + \Delta_2 \bar{T}_2 = \bar{T}_3,$$

где Δ_2 – объемная доля никеля в порошке.

В результате воздействия лазера на порошок, происходит постепенное нагревание и плавление никеля, вследствие чего в рассматриваемой области присутствует подвижная граница раздела фаз: линия, отделяющая расплавленную часть порошка от ее твердой части.

Рассматривая задачу о плавлении порошка, считаем, что в силу предположений относительно процесса, температура, возникающая в детали, меньше температуры плавления подложки, в результате чего не наблюдается плавления детали. В противном случае тепловую задачу необходимо доопределять уравнениями для фронта плавления детали и также учитывать диффузию между материалами порошка и подложки.

Построенная математическая модель позволяет не только получить динамику распределения температурных полей, но и определить ориентировочную скорость движения лазера, при которой достигается прогрев детали на нужную глубину. Принцип нахождения скорости теплового источника изложен в работе авторов [3]. Определение скорости обработки (при постоянной мощности источника) является важной задачей, поскольку именно она позволяет получить покрытие с требуемыми характеристиками.

Численное решение

Для численного решения полученной системы уравнений применяем метод конечных разностей [4], который построим в соответствии с методом контрольного объема. Для каждого элементарного объема запишем балансовые отношения в виде уравнений (1). Интегрируя (1) по выбранному элементарному объему и используя некоторые усреднения интегралов, построим неявную разностную схему относительно температур в выделенных объемах. Следует заметить, что если в контрольном объеме присутствует две компоненты (контрольные объемы в покрытии), например, карбид вольфрама и никель, то для данного элементарного объема находим температуру обоих компонент. Для подложки, состоящей из однородного материала, элементарные объемы характеризуются одной температурой. В результате, получим нелинейную систему уравнений относительно неизвестных температур компонент (карбида вольфрама и никеля) в элементарных объемах покрытия и температуры – элементарных объемах подложки. Аппроксимация граничных условий и условий сопряжения производится со вторым порядком точности, используя основное уравнение.

Для реализации разностной схемы были построены итерационные алгоритмы типа [5], которые относятся к блочным итерационным методам. Построение расчетных блоков для нахождения искомых температур проводилось от координаты центра лазера на соответствующий момент времени к границе области. Такой подход с физической точки зрения наиболее оправдан, поскольку при больших градиентах температуры распространение тепла происходит от источника.

Результаты и обсуждение

Используя построенную модель, исследуется изменения пористости обрабатываемого покрытия. Поры образуются за счет того, что при нанесении порошка между твердыми зернами его компонент остается воздух (рисунок 1).



Рис. 1. Модель предварительно нанесенного покрытия.

Основным средством для решения поставленной задачи является картина динамики температурных полей всех компонент: необходимо одновременно контролировать плавление никеля

до требуемой глубины и не допускать перегрев карбида вольфрама и подложки.

Результат расчетов для некоторого набора входных параметров представлен на рисунке 2. При лазерной обработке максимальная температура достигается на поверхности порошка.

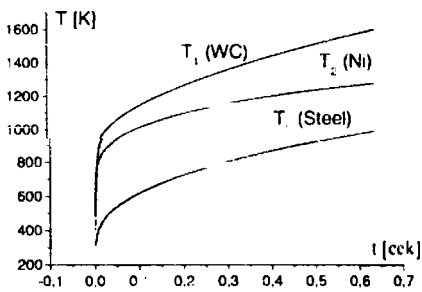


Рис. 2. Температура на поверхности покрытия (T_1 и T_2) и в детали на глубине $z=0,25$ мм (T_3).

Плавящийся до глубины L_p никель позволяет выходить пузырькам воздуха из внутренних слоев, со скоростью U_b , которую в вязкой среде можно ориентировочно определить по формуле: $U_b = a_b (\rho_2 - \rho_a) g / (18\mu_2)$, где d_b – диаметр пузыря воздуха, ρ_2 и ρ_a – плотность никеля и воздуха соответственно, μ_2 – вязкость никеля.

Таким образом, одновременное решение тепловой задачи и задачи выхода пузырьков воздуха из внутренних слоев покрытия позволяет рассчитать, на какое количество в процентном соотношении сократится пористость предварительно нанесенного порошка за время обработки. После остывания на поверхности покрытия образуется менее пористая (безпористая) структура.

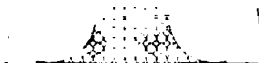


Рис. 3. Покрытие после лазерной обработки.

В результате изменение геометрии покрытия после уменьшения объема влечет за собой коррективы в геометрии задачи.

Был проведен ряд численных экспериментов для выбора наиболее подходящих технологиче-

ских параметров обработки, необходимой для уменьшения пористости покрытия до глубины L_p .

Построенную модель можно усложнить с учетом понижения уровня (уплотнением) нижних слоев покрытия за счет деформационных процессов [6].

Заключение

Представленная модель достаточно точно описывает тепловые процессы, происходящие при лазерной обработке деталей. Варьируя входные параметры модели (мощность лазера, температуру и состав окружающей среды, свойства и количественный состав используемых материалов и т.д.), можно получить дешевое средство предварительных расчетов для широкого круга подобных задач. Одним из вариантов более оптимального воздействия может быть применение импульсного лазера. Это позволит перераспределить теплообмен между компонентами системы и окружающей средой.

Список литературы

1. Витязь П.А., Ивашко В.С., Ильющенко А.Ф. и др. Теория и практика нанесения защитных покрытий. – Минск: Бел. Наука, 1998. – 583 с.
2. Mazhukin V.I. and Samarskii A.A. Mathematical modeling of the technology of laser treatments of materials // *Surv. Math. Ind.* – 1994. – V. 4. – P. 85 – 149.
3. Ильющенко А.Ф., Громыко Г.Ф., Мацука Н.П., Ивашко В.С., Ильющенко Т.А. Математическое моделирование тепловых процессов при плазменной обработке деталей с нанесенным композиционным порошком WC-Ni // *Сварка и родственные технологии.* – 2006. – №8. – С. 71 – 78.
4. Самарский А.А. Теория разностных схем. – М.: Наука, 1983. – 616 с.
5. Gromyko G., Chuiko M., Smychnik A., Hrechka A., Zlebava A. Mathematical modeling of geofiltration and geomigration processes in multilayer systems // *Comput. Meth. Appl. Math.* – 2007. – Vol. 7, №2. – С. 163 – 177.
6. Ильющенко А.Ф., Оковитый В.А., Шевцов А.И., Громыко Г.Ф. Моделирование процессов газотермического напыления покрытий – Минск: Беспринт, 2008. – 265 с.

MATHEMATICAL MODELLING OF THE LASER PROCESSING OF COMPOSITE MATERIALS

G.F.Gromyko, N.P.Matsuka

Institute of Mathematics, Academy of Sciences of Belarus, 11 Surganova Street, Minsk, Belarus 220072, e-mail: grom@im.bas-net.by, matsuka@im.bas-net.by

Expansion of the protective coating scope led to the necessity to work out lower priced methods of treatment of machine elements. Making of an adequate, agreed with process features, mathematical model and development of effective methods of its solving are promising directions in this fields.

In this paper the mathematical model of high-temperature laser treatment via moving source of presprayed with composite powder padding is developed. Presented model describes accurately enough the heat processes taking place by laser processing of machine elements. Varying input parameters of model (laser power, temperature and composition of environment, characteristics and quantitative composition of using materials, etc.) one can get a cheap tool of preliminary estimates for wide range of similar problems.

Difference method, based on process physical features and taking into account main process-dependent parameters had been developed for solving of the built system of nonlinear equations.

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ ОБЪЕКТОВ В РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕМЕНТОВ ПРЕЛОМЛЯЮЩЕЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ОПТИКИ

Ю.И. Дудчик

НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ, ул. Курчатова 7, 220108 Минск, Беларусь
Тел: +375 17.2785116; e-mail: dudchik@bsu.by

Реализован метод рентгеновской микроскопии с использованием многоэлементной преломляющей рентгеновской линзы в качестве объектива для формирования изображения объекта. Фокусное расстояние линзы составляет около 40 мм для фотонов с энергией 8 кэВ. В качестве источника рентгеновских лучей были использованы источник синхротронного излучения и лабораторный источник в виде рентгеновской трубки. Получены изображения тестового объекта с увеличением в интервале от 9,8 до 18,2. Достигнутое пространственное разрешение метода составляет 2-3 мкм.

Введение

Рентгеновская микроскопия является одним из методов получения информации о строении вещества на микро и наноуровнях. Простейший рентгеновский микроскоп состоит из микрофокусной рентгеновской трубки и рентгеновской камеры, между которыми располагается объект для исследования. Камера регистрирует изображение объекта, которое возникает за счет того, что рентгеновские лучи по-разному поглощаются или рассеиваются различными, неоднородными по структуре или химическому составу, участками объекта. Разрешения микроскопа зависит от размера источника излучения и составляет 1-5 мкм. Улучшить разрешающую способность микроскопа можно за счет уменьшения размера источника или путем использования элементов изображающей оптики в качестве объектива микроскопа. Одним из таких элементов является многоэлементная преломляющая линза, которая была предложена в [1] и состоит из большого числа (100-300) соосно расположенных двояковогнутых микролинз с радиусом кривизны 50-300 мкм каждая. Рентгеновская преломляющая линза, как и линза для видимого диапазона спектра, позволяет получать изображения источников излучения и объектов.

Цель данной работы состоит в реализации метода рентгеновской микроскопии с использованием многоэлементной преломляющей рентгеновской линзы с коротким фокусным расстоянием в качестве объектива для формирования изображения объекта. В качестве источника рентгеновских лучей были использованы источник синхротронного излучения и лабораторный источник в виде рентгеновской трубки.

Методика эксперимента

На рис.1 показан макет рентгеновского микроскопа, который разработан в НИИ ПФП им. А.Н. Севченко БГУ. Микроскоп состоит из рентгеновской трубки с медным анодом 1, преломляющей рентгеновской линзы 2, рентгеновской камеры для регистрации изображения объекта 3. Линза закреплена в гониометре 5. Объект исследования закреплён в держателе 4 и располагается между источником излучения и линзой.

В качестве объектива микроскопа использована многоэлементная преломляющая рентгеновская линза, разработанная в НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ [2-7]. Линза выполнена в виде стеклянного капилляра, заполненного двояковогнутыми эпоксидными микролинзами с радиусом кривизны поверхности, равной радиусу канала капилляра. Фокусное расстояние линзы f зависит от энергии фотонов и рассчитывается по следующей формуле:

$$f = \frac{R}{2N\delta}, \quad (1)$$

где, R – радиус кривизны линзы, $(1-\delta)$ – действительная часть комплексного показателя преломления $n = 1 - \delta - i\beta$, $i\beta$ – мнимая часть, $\beta = 1/(4\pi) \mu/\lambda$, μ – линейный коэффициент поглощения, λ – длина волны.

В качестве объектива микроскопа использовалась линза с фокусным расстоянием f , равным 41 мм для фотонов с энергией 8 кэВ. Линза состоит из 161 двояковогнутой эпоксидной микролинзы с радиусом кривизны 50 мкм каждая. Фотография линзы показана на рис. 2.

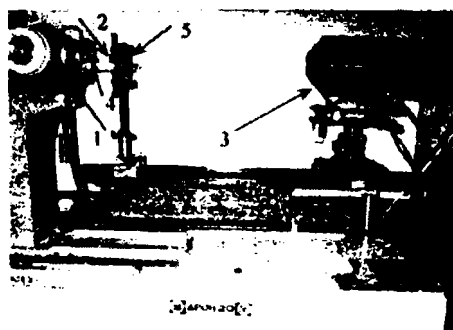


Рис.1 Фотография рентгеновского микроскопа.

В качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка БСВ-17 с медным анодом. Рабочее напряжение на аноде трубки – 20 кВ, анодный ток – 14 мА. Энергия фотонов характеристического излучения меди равна 8 кэВ. В качестве рентгеновской камеры для регистрации изображения объекта использовалась ПЗС камера фирмы Photonic Science (модель FDI VHR).

Камера содержит ПЗС- матрицу, к которой присоединена волоконно-оптическая шайба с нанесенным сцинтиллятором. Размер рабочей области рентгеновской камеры составляет 18 x 12 мм, число пикселей равно 4008 x 2670. Размер одного пикселя на входе камеры равен 4,5 мкм.

В качестве тестового объекта была выбрана золотая сетка №1000. Проволоки сетки имеют толщину 5 мкм, расстояние между проволоками равно 20,4 мкм. Положение объекта и рентгеновской камеры относительно линзы определяется с помощью известной из оптики видимого излучения формулы линзы:

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f}, \quad (2)$$

где a - расстояние от источника излучения до линзы, b - от линзы до камеры, f - фокусное расстояние линзы.

Микроскоп работает следующим образом. Рентгеновские лучи от рентгеновской трубки проходят через объект, где испытывают рассеяние и поглощение. Рассеянные лучи от каждой точки на плоскости объекта фокусируются линзой в соответствующую точку на плоскости изображения, где располагается рентгеновская камера, и формируют изображение объекта.

Рентгеночувствительный экран камеры состоит из пикселей, каждый из которых имеет линейный размер S . Имеется однозначное соответствие между размером пикселя S и размером объекта S_0 на плоскости объекта, излучение из которой попадает в заданный пиксель. Это соотношение определяется из формулы линзы, и из него следует, что если расположить объект на расстоянии a , удовлетворяющему соотношению $f < a < 2f$, то камера зафиксирует увеличенное изображение объекта. Увеличение микроскопа M определяется как: $M=b/a$. Например, если размер пикселя камеры равен 10 мкм, то при $M= 10$ можно ожидать, что пространственное разрешение системы находится на уровне около 1 мкм. Таким образом, можно достичь микронного и субмикронного разрешения при визуализации объектов. При этом в качестве источника излучения нет необходимости использовать точечный.



Рис.2. Фотография рентгеновской линзы, держащей 161 микролинзу.

На рис. 3 показано изображение сетки №1000 полученные с использованием описанного микроскопа при увеличении, равном 9.8. Рентгеновская камера располагалась на расстоянии $b= 440$ мм до линзы, объект- на расстоянии $a= 45$ мм до лин-

зы, увеличение M при этом равнялось $b/a=9.8$. Экспозиция- 600 с.

Проведенный анализ изображения сетки №1000 показал, что разрешение микроскопа составляет около 3-4 мкм, поле зрения- около 200 мкм.



Рис.2. Изображение сетки № 1000, полученное с помощью микроскопа. Увеличение равно 9.8.

Увеличение разрешающей способности микроскопа может быть достигнуто за счет монохроматизации излучения. С этой целью дополнительно были проведены исследования по рентгеновской микроскопии с использованием источника синхротронного излучения. Исследования проводились на синхротроне National Synchrotron Radiation Laboratory (NSRL) в г. Хефэй (КНР). В отличие от описанных выше исследований, на синхротроне NSRL использовался монохроматический рентгеновский пучок с энергией фотонов 8 кэВ.

В качестве объектива микроскопа с синхротронным источником излучения использовалась многоэлементная преполюющая рентгеновская линза, разработанная в НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ с числом микролинз равным 147. Радиус кривизны отдельной микролинзы равен 50 мкм, длина линзы равна 20 мм. Линза имеет вид, аналогичный показанному на рис.2. Рассчитанное фокусное расстояние линзы равно 45 мм для фотонов с энергией 8 кэВ.

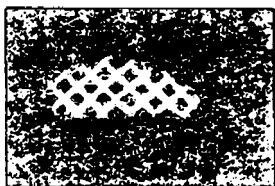
В качестве объекта использовалась золотая сетка № 1500 с числом ячеек на один дюйм равным 1500, толщина проволоки составляет 6 мкм. В качестве рентгеновской камеры использовалась камера фирмы Photonic Science, модель X-ray Fast Digital Imager. Число пикселей составляет 1380 x 1030, размер одного пикселя равен 6,45 мкм.

На рис. 4 показано изображение сетки № 1500, полученное на синхротроне NSRL с использованием указанной выше линзы при различных увеличениях M . Схема эксперимента аналогична описанной выше с использованием рентгеновской трубки в качестве источника излучения. Источник рентгеновского излучения находился на расстоянии 16 м до линзы. Пучок коллимировался диафрагмой размером 1 x1 мм, которая была расположена вблизи источника.

Для случая, показанного на рис. 4 (а), рентгеновская камера располагалась на расстоянии $b=$

570 мм до линзы, объект - на расстоянии $a = 49$ мм до линзы, увеличение при этом равнялось 11,6. Экспозиция- 300 с. Для случая, показанного на рис. 4 (б) рентгеновская камера располагалась на расстоянии $b = 865$ мм до линзы, объект- на расстоянии $a = 47,5$ мм до линзы, увеличение при этом равнялось 18,2. Экспозиция- 900 с.

Проведенный анализ изображения сетки №1500 показал, что разрешение микроскопа составляет около 2-3 мкм.



а)



б)

Рис. 4 Изображение сетки № 1500 в рентгеновских лучах, полученное на синхротроне NSRL с использованием рентгеновской линзы при различном увеличении М. а) $M = 11,6$. б) $M = 18,2$

Заключение

Проведенные исследования показали перспективность использования многоэлементных преломляющих линз для получения изображения объектов с разрешением на уровне 2-3 мкм. Поскольку преломляющая оптика обладает хроматическими aberrациями, то разрешение метода зависит от степени монохроматизации рабочего пучка. Поэтому изображения объектов, полученные с использованием монохроматического синхротронного излучения, обладают большим контрастом и лучшим пространственным разрешением.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ, проект Ф09МС-024.

Список литературы

1. Snigirev A., Kohn V., Snigireva I., Lengeler B. // Nature (London).- 1996.- Vol. 384.-P.49.
2. Dudchik Yu.I., Kolchevsky N.N. // Nucl.Instr.Meth.- 1999.-Vol. A 421.-P.361.
3. 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.-Vol. 75.-P. 4651.
4. Dudchik Yu.I., Komarov F.F., Piestrup M.A., Gary C.K., Park H., Cremer J.T. // Spectrochimica Acta.- 2007.-Vol. 62 (B).- P. 598.
5. Дудчик Ю.И. Вест. Белорус. гос. ун-та. Сер. 1, Физ. Матем. Инф. – 2007.- №1. С. 32.
6. Дудчик Ю.И. Вест. Белорус. гос. ун-та. Сер. 1, Физ. Матем. Инф. – 2008.- №2. С. 26..
7. Дудчик Ю.И. Вест. Белорус. гос. ун-та. Сер. 1 Физ. Матем. Инф. – 2009.- №2. С. 24.

X-RAY IMAGING WITH REFRACTIVE X-RAY OPTICS

Yury Dudchik

Institute of Applied Physics Problems of Belarus State University, Kurchatov st.7, 220108 Minsk, Belarus
Tel +375 17 2785116; e-mail: dudchik@bsu.by

X-ray imaging method with refractive X-ray lens is realized. Refractive X-ray lenses with 41 mm and 45 mm focal length for 8 keV X-rays were used as objective of the microscope. Synchrotron and laboratory X-ray sources were used for imaging with magnification in the range from 9,8 to 18,2. 2-3 microns spatial resolution is achieved.

РЕНТГЕНООПТИЧЕСКИЙ СТЕНД ДЛЯ АНАЛИЗА МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ И ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Ю.И. Дудчик¹⁾, Л. Пина²⁾, Л.А. Власукова³⁾, Ф.Ф. Комаров¹⁾

¹⁾ НИИПФП им.А.Н. Севченко БГУ, ул. Курчатова 7, 220108 Минск, Беларусь

Тел: +375 17 2785116; e-mail: dudchik@bsu.by, komarovf@bsu.by

²⁾ Чешский Технический Университет в Праге, ул. В. Холесовиках 2, 180000 Прага 8, Чешская Республика; Тел: + 420-221 912 270; e-mail: ladislav.pina@fffi.cvut.cz

³⁾ Белгосуниверситет, пр. Ф. Скорины, 4, 220050 Минск, Беларусь;

Тел: +375 17 2789027; e-mail: vlasukova@bsu.by

Разработан рентгенооптический стенд для анализа малоуглового рассеяния и дифракции рентгеновских лучей. Стенд содержит микрофокусную рентгеновскую трубку, рентгенооптический элемент для формирования рабочего пучка в виде преломляющей рентгеновской линзы и рентгеновскую ПЗС-камеру для анализа пространственного распределения интенсивности рентгеновского пучка. В качестве элемента рентгеновской оптики использовалась многоэлементная преломляющая рентгеновская линза, состоящая из 161 двояковогнутой эпоксидной микролинзы с радиусом кривизны 50 мкм, каждая. Исследованы параметры рентгеновского пучка сформированного линзой. Получена картины рассеяния рентгеновских лучей на образце в виде пластинки из оксида алюминия с наноразмерными протяженными порами.

Введение

Метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей широко используется для получения информации о структуре объектов на наноразмерном уровне. Для реализации метода, как правило, применяются рентгеновские пучки с относительно небольшой расходимостью (около 0,0001 рад и меньше), которые получают путем диафрагмирования пучка. Например, в малоугловых спектрометрах, выпускаемых фирмой Bruker, для формирования пучка используются 3 диафрагмы, которые расположены на относительно большом расстоянии друг от друга - около 1 м и более. Поэтому спектрометр имеет достаточно большие размеры. Кроме того, в малоугловых спектрометрах применяются рентгеновские трубки с вращающимся анодом и размером фокусного пятна около 100-300 мкм. Мощность таких трубок составляет несколько кВт, они достаточно дороги и сложны в эксплуатации.

В последнее время наметилась тенденция использовать вместо мощных рентгеновских трубок микрофокусные рентгеновские трубки мощностью 5-10 Вт с размером фокусного пятна 10-50 мкм. Несмотря на небольшую общую мощность, мощность в расчете на единицу площади мишени анода у таких трубок значительно больше, чем у трубок с вращающимся анодом. Поэтому перспективным считается использование таких трубок в сочетании с элементами рентгеновской микрооптики для реализации различных исследовательских методик, включая и методику малоуглового рассеяния. В качестве элемента рентгеновской микрооптики для формирования пучка может быть использована многоэлементная преломляющая рентгеновская линза, которая была предложена в [1] и состоит из большого числа (100-300) двояковогнутых микролинз, изготовленных из материалов с небольшим порядковым номером. Как и линза для видимого излучения, преломляющая рентгеновская линза позволяет получать изображения, как источников излучения, так и объектов. Если источник излучения имеет размер S и расположен на расстоянии a от линзы,

то положение изображения источника относительно линзы и его размер S_1 находятся из следующих соотношений:

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f}, \quad (1)$$

$$S_1 = S \frac{f}{a - f}. \quad (2)$$

где b - расстояние от линзы до плоскости изображения, f - фокусное расстояние рентгеновской линзы. Из соотношения (1), которое является формулой линзы, следует, что если расположить источник излучения на расстоянии $a > 2f$, то изображение источника будет уменьшенным. Если расположить источник рентгеновского излучения в фокусе линзы, то линза сформирует квазипараллельный пучок с расходимостью S/f .

Цель данной работы состоит в разработке рентгенооптического стенда для формирования и визуализации микропучков рентгеновского излучения. Стенд может быть использован для реализации метода малоуглового рассеяния и дифракции рентгеновских лучей.

Методика эксперимента

Так как действительная часть показателя преломления n в рентгеновском диапазоне меньше единицы, то фокусировку рентгеновских лучей можно осуществить с помощью двояковогнутой линзы. Чтобы усилить преломляющие свойства линзы, в [1] было предложено использовать вместо одной линзы - N соосно расположенных микролинз: фокусное расстояние такой системы определяется как:

$$f = \frac{R}{2N\delta} \quad (3)$$

где R - радиус кривизны линзы, $(1-\delta)$ - действительная часть комплексного показателя преломления $n = 1 - \delta - i\beta$, β - мнимая часть, $\beta = 1/(4\pi) \mu \lambda$, μ - линейный коэффициент поглощения, λ - длина волны.

Исследования по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей с использованием элементов микрооптики проводились в кооперации с Чешским техническим университетом в Праге. Для исследований был изготовлен рентгенооптический стенд, показанный на рис. 1. Стенд содержит микрофокусную рентгеновскую трубку 1, рентгеновскую ПЗС-камеру 2, управляемый компьютером гониометр 3, держатель для размещения образцов в виде «салазок» 4, 5- преломляющую рентгеновскую линзу в держателе.



Рис.1. Фотография рентгенооптического стенда. 1- микрофокусная рентгеновская трубка, 2- рентгеновская ПЗС- камера, 3- гониометр, 4- держатель для размещения образцов, 5- преломляющая рентгеновская линза в держателе.

В качестве источника рентгеновских лучей использовалась микрофокусная трубка фирмы BEDE со следующим параметрами: размер фокусного пятна – 50 мкм, рабочее напряжение до 40 кВ, ток- до 2 мА. Для визуализации рентгеновских лучей использовались REFLEX X-ray micron resolution ПЗС- камера со сцинтиллятором LuAG:Ce, размер окна камеры 1.02 X 0.83 мм, размер пикселя камеры 0.645 мкм X 0.645 мкм, спектральная чувствительность от 0,05 до 150 кэВ.

В качестве оптических элементов для формирования рентгеновского пучка использовалась многоэлементная преломляющая рентгеновская линза, разработанная в НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ [2-7]. Линза представляет стеклянный капилляр, заполненный двояковогнутыми эпоксидными микролинзами с радиусом кривизны, равным радиусу канала капилляра. Для исследований использовалась рентгеновская линза, содержащая 161 двояковогнутую микролинзу с радиусом кривизны 50 мкм. Микролинзы сформированы внутри канала капилляра, диаметр которого равен 100 мкм.

На рис.2 показана фотография рентгеновской линзы при различном увеличении.

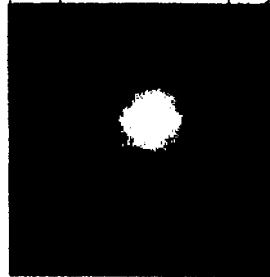
Для формирования рентгеновского микропучка линза располагалась на расстоянии $a = 250$ мм от фокусного пятна рентгеновской трубки, как это показано на рис. 1. Положение плоскости изображения линзы (расстояние b) рассчитывалось по формуле (1): $b = 49$ мм. На этом расстоянии от

линзы располагалась рентгеновская камера (рис.1). В соответствии с данной геометрией формирования пучка можно ожидать, что в плоскости изображения будет наблюдаться уменьшенное в $b/a = 5$ раз изображение источника излучения, то есть фокусного пятна рентгеновской трубки.

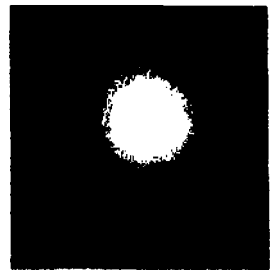


Рис.2. Фотография рентгеновской линзы, содержащей 161 микролинзу. Справа показан капилляр, заполненный микролинзами.

Полученный микропучок рентгеновского излучения был использован для получения картины рассеяния рентгеновских лучей на образце, который располагался сразу за линзой.



а)



б)



в)

Рис.3 – Изображение поперечного сечения рентгеновского пучка. а) изображение поперечного сечения исходного рентгеновского пучка, сформированного линзой; б) изображение поперечного сечения рентгеновского пучка, рассеянного пластинкой из пористого оксида алюминия; в) результат вычитания двух изображений а) и б).

В качестве образца использовалась пластинка из пористого оксида алюминия, которая была изготовлена методом анодного травления. Толщина пластинки - 70 мкм. Диаметр пор в пластинке

ке ~ 40 нм, плотность пор $\sim 1.2 \times 10^{10}$ см⁻². Поры проходят через пластинку насквозь, что было подтверждено полученной SEM- фотографией обратной стороны пластины. На рис. 3 показано изображение пучка рентгеновского излучения, сформированного с использованием многоэлементной преломляющей линзы. Рис. 3 (а) – это изображение рентгеновского пучка в плоскости изображения источника излучения. Рисунок 3 (б) – это изображение рентгеновского пучка после прохождения через пластинку из пористого оксида алюминия. Рис. 3 (в) – результат вычитания для вышеуказанных изображений и фактически изображение рассеянного пучка. Из рис. 3 (в) следует, что внесение пластинки из пористого оксида алюминия в рентгеновский пучок приводит к его уширению, что можно объяснить малоугловым рассеянием и дифракцией на нано отверстиях. Детальный анализ картины рассеяния планируется представить в отдельной публикации.

Заключение

Проведенные исследования показали перспективность использования элементов рентгеновской оптики для формирования микропучков

рентгеновского излучения и их использования для получения картины малоуглового рассеяния рентгеновских лучей на пористых структурах.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ, проект Ф09МС-024.

Список литературы

1. Snigirev A., Kohn V., Snigireva I., Lengeler B. // Nature (London).- 1996.- Vol. 384.-P.49.
2. Dudchik Yu.I., Kolchevsky N.N. // Nucl.Instr.Meth.- 1999.-Vol. A 421.-P.361.
3. 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.-Vol. 75.-P. 4651.
4. Dudchik Yu.I., Komarov F.F., Piestrup M.A., Gary C.K., Park H., Cremer J.T. // Spectrochimica Acta.- 2007.-Vol. 62 (B).- P. 598.
5. Дудчик Ю.И. Вест. Белорус. гос. ун-та. Сер. 1, Физ. Матем. Инф. – 2007.- №1. С. 32.
6. Дудчик Ю.И. Вест. Белорус. гос. ун-та. Сер. 1, Физ. Матем. Инф. – 2007.-№1. С. 32.
7. Дудчик Ю.И. Вест. Белорус. гос. ун-та. Сер. 1, Физ. Матем. Инф. – 2008.-№2. С. 26..

X-RAY DEVICE FOR SMALL ANGLE X-RAY SCATTERING AND DIFFRACTION

Yury Dudchik¹, Ladislav Pina², Ludmila Vlasukova³, Fadei Komarov¹

¹Institute of Applied Physics Problems of Belarus State University, Kurchatov st.7, 220064 Minsk, Belarus
Phone +375 17 2785116; e-mail: dudchik@bsu.by, komarovf@bsu.by

²Czech Technical University in Prague, Holecovicakch 2, 180000 Prague 8, Czech Republic
Phone: + 420-221 912 270; e-mail: ladislav.pina@fjfi.cvut.cz

³Belarus State University, F. Scorina av.4, 220050 Minsk, Belarus;
Phone +375 17 2789027; e-mail: vlasukova@bsu.by

X-ray device for forming and imaging X-ray beams is designed. The device consists of microfocus X-ray tube, refractive X-ray lens and CCD- camera. The X-ray lens is designed in the form of glass capillary filled by 161 spherical compound epoxy concave microlenses. Lens curvature radius is equal to 50 microns. The lens is used for forming 5 times decreased image of X-ray tube focal spot. An image of X-ray beam transmitted through porous alumina plate with extended nano-channels is obtained. The X-ray beam is broadened due to diffraction and small angle scattering at a system of nano-holes.

ИНТЕГРАЛЬНЫЙ КРЕМНИЕВЫЙ ПИКСЕЛЬ-ПРИЕМНИК ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ НА АП-КОНВЕРСИИ

А.К. Есман, В.К. Кулешов, Г.Л. Зыков

Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, 220090 Минск, Беларусь,
тел. +375 (17) 283-91-12, E-mail: lotoi@inel.bas-net.by

Проведено математическое моделирование теплового приемника, содержащего покрытие, поглощающее ИК излучение, и термически связанный с ним чувствительный элемент, представляющий собой микрорезонатор, выполненный в виде замкнутого в кольцо оптического кремниевого волновода. Показано, что одновременное увеличение быстродействия и чувствительности такого пикселя-приемника ИК излучения может быть достигнуто за счет использования нетрадиционных поглощающих покрытий, выполненных, например, из металлодиэлектрических материалов. Рассчитаны основные параметры пикселя-приемника, обеспечивающего преобразование ИК излучения в спектральном диапазоне от 2 мкм до 20 мкм в излучение с длиной волны 1,5 мкм. На основании численного решения нестационарного одномерного уравнения теплопроводности получены основные параметры пикселя-приемника ИК излучения для двух типов используемых поглощающих покрытий: золотой черни - частота опроса 50 Гц, энергией ИК излучения на один информационный канал $7,4 \times 10^{-11}$ Дж и металлодиэлектрической пленки $\text{SiO}_x < \text{Fe} >$ с соотношением объемов фаз SiO_x (77 %) и Fe (23 %) - частота опроса 100 Гц, энергия ИК излучения на один информационный канал $2,45 \times 10^{-11}$ Дж.

Введение

Принцип работы инфракрасных (ИК) приборов, использующих приемники, в которых происходит ап-конверсия, основан на преобразовании ИК излучения объектов, к которому нечувствителен человеческий глаз, в излучение другого спектрального диапазона, например, в видимое. Известно, что спектральный состав и интенсивность излучения любого предмета в ИК спектральном диапазоне определяются его температурой и излучательной способностью [1]. Ап-конверсия позволяет более полно использовать информационные возможности ИК спектрального диапазона, не уступающие по информационной плотности видимому диапазону при дневной освещенности [2]. При этом следует также отметить, что более короткие длины волн ИК излучения позволяют получить высокое угловое разрешение оптических систем, что дает возможность осуществлять пеленгацию объектов по их тепловому излучению с точностью, не доступной приборам в радиодиапазоне [3].

В основе работы тепловых детекторов лежит существенная зависимость некоторых основных свойств или параметров материала чувствительного элемента от изменения температуры приемника, поглощающего определенную часть энергии инфракрасного спектра падающего электромагнитного излучения. В механизме преобразования энергии электромагнитных волн такого рода преобразователей основную роль играет нагрев принимаемым излучением чувствительного элемента непосредственно и (или) через поглощающее покрытие.

Основная часть

В данной работе рассмотрена структура пикселя-приемника ИК излучения, содержащего покрытие, поглощающее ИК излучение в необходимой области спектра, и термически связанный с ним чувствительный элемент, представляющий собой микрорезонатор, выполненный в виде замкнутого в кольцо оптического кремниевого волновода, резонансная длина волны которого зависит от его температуры.

Принцип действия рассматриваемого преобразователя изображений инфракрасного диапазона в изображения требуемого спектрального диапазона поясним на примере функционирования одиночного матричного пикселя.

На рис.1 представлена структурная схема одного пикселя-приемника ИК излучения, работа которого

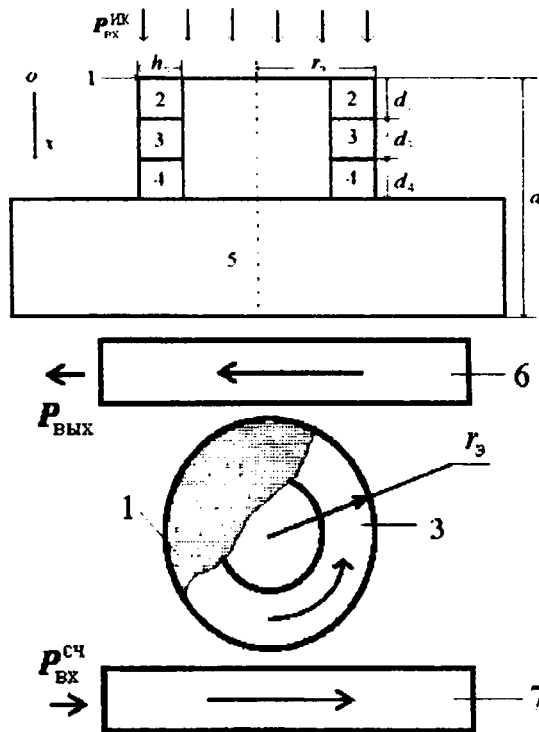


Рис.1. Структурная схема интегрального кремниевого пикселя-приемника ИК излучения на ап-конверсии. 1 – поглощающее покрытие, 2 и 4 – буферные слои, 3 – микрорезонатор, 5 – подложка, 6 – выходной волновод, 7 – входной волновод.

осуществляется следующим образом. С помощью соответствующей оптической схемы (на рисунке не показана) формируется собственное тепловое (температурное) изображение одного пикселя исследуемого объекта на поверхности покрытия 1, поглощающего ИК излучение. По-

глощенный поток ИК излучения нагревает это покрытие и термически связанный с ним микрорезонатор 3, резонансная длина волны которого зависит от его собственной температуры.

Яркость каждого отдельного пикселя преобразуемого изображения пропорциональна температуре соответствующего микрорезонатора 3, оптически связанного с соответствующей точкой исследуемого объекта. Чем больше изменится температура микрорезонатора 3, тем больше сместится его резонансная длина волны по отношению к начальному положению. В зависимости от величины этого смещения изменяется часть энергии излучения выходного диапазона длин волн, ответвленная в микрорезонатор 3 из входного прямого волновода 7 и переданного из микрорезонатора 3 в выходной прямой волновод 6.

Поскольку в рассматриваемом преобразователе положение спектральной передаточной характеристики определяется температурой микрорезонатора 3, то каждый пиксель является тепловым приемником излучения. Оценка ожидаемой чувствительности такого преобразователя ИК изображения проводилась путем численного решения нестационарного одномерного уравнения теплопроводности, причем при расчетах учитывалась зависимость коэффициента поглощения покрытия 1 от длины волны падающего ИК излучения [4, 5]:

$$\rho_i c_i \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k_i \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q(x, t), \quad i = 1, 2, \dots, N$$

при граничных условиях:

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

и начальном условии:

$$T(x, t=0) = T_0,$$

где i – номер текущего слоя j -го чувствительного элемента микрорезонаторного преобразователя, ρ_i – его плотность, c_i – теплоемкость, T – температура, t – время, x – пространственная переменная, k_i – теплопроводность, $Q(x, t)$ – функция теплового источника, d – толщина микрорезонаторного преобразователя ИК-изображений, T_0 – начальная температура.

Тепловой источник $Q(x, t)$ в уравнении теплопроводности описывает выделение тепла в i -ом слое j -го элемента при теплопередаче:

$$Q(x, t) = (1 - R) \frac{P_{\text{вх}}^{\text{ИК}}}{S_i} \alpha_i(x) \exp\left(-\int_0^x \alpha_i(x') dx'\right),$$

где R – коэффициент оптического отражения покрытия 1, $\alpha_i(x)$ – коэффициент поглощения i -го слоя j -го элемента, $P_{\text{вх}}^{\text{ИК}}$ – мощность падающего ИК излучения, S_i – площадь i -го слоя j -го чувствительного элемента микрорезонаторного преобразователя.

Температурное поле в элементах микрорезонаторного преобразователя удовлетворяет условиям сопряжения на границах раздела ξ его элементов j , выполненных из различных материалов:

$$T_{(j)} = T_{(j+1)}, \quad \text{при } x = \xi, \quad j = 1 \dots 4$$

$$k_{(j)} \frac{\partial T_{(j)}}{\partial x} \Big|_{x=\xi} - k_{(j+1)} \frac{\partial T_{(j+1)}}{\partial x} \Big|_{x=\xi} = 0,$$

где $j = 1$ – покрытие 1 выполнено из металлodieлектрической пленки $\text{SiO}_x <\text{Fe}>$ с соотношением объемов фаз SiO_x (77 %) и Fe (23 %) [5] или золотой черни [6], $j = 2$ и 4 – верхний и нижний буферные слои из SiO_2 , $j = 3$ – микрорезонатор из Si, $j = 5$ – подложка из Si, $T_{(j)}$ и $T_{(j+1)}$ – температуры контактирующих поверхностей j -го и $j+1$ -го элементов, выполненных из различных материалов, $k_{(j)}$ и $k_{(j+1)}$ – теплопроводности рассматриваемых элементов.

Численное моделирование проводилось при следующих параметрах элементов j : толщина покрытия 1 равна одному шагу по координате x , а теплоемкость единицы его площади – $8,368 \times 10^{-3}$ Дж см² К⁻¹ [5] (золотая чернь) и $1,5 \times 10^{-3}$ Дж см² К⁻¹ [6] (металлodieлектрическая пленка $\text{SiO}_x <\text{Fe}>$), толщина и ширина верхнего и нижнего буферных слоев и микрорезонатора равны 0,5 мкм, а их радиус – 10 мкм. Теплоемкость пленки $\text{SiO}_x <\text{Fe}>$ рассчитывалась в соответствии с соотношением объемов фаз SiO_x (77 %) и Fe (23 %).

Результаты

Быстродействие рассматриваемого пикселя-приемника ИК излучения оценивалось по времени нарастания и спада изменений температуры микрорезонатора во время и после воздействия импульса ИК излучения заданного уровня мощности (рис. 2).

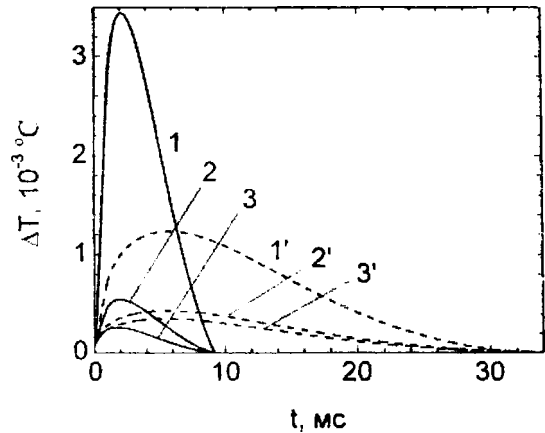


Рис. 2. Зависимость изменения температуры микрорезонатора от времени при воздействии ИК-излучения с длительностью 1 мс и мощностью 10^7 (1, 1'), 10^8 (2, 2') и 10^9 (3, 3') Вт/элемент в случае использования поглощающей пленки из $\text{SiO}_x <\text{Fe}>$ (1, 2, 3) и золотой черни (1', 2', 3').

Чувствительность пикселя-приемника ИК излучения оценивалась из расчетной зависимости максимальных изменений температуры микрорезонатора от уровня мощности падающего ИК излучения (рис. 3). Эти характеристики получены для двух типов материалов покрытий, поглощающих ИК излучение золотой черни и нетрадиционного – металлodieлектрического материала. Как видно из приведенных графиков у пикселя-приемника ИК излучения, имеющего в качестве

поглощающего покрытия металлодиэлектрическую пленку $\text{SiO}_x <\text{Fe}>$, сумма времен нарастания и спада изменений температуры микрорезонатора во время и после воздействия импульса ИК излучения уменьшается примерно в 3 раза. Это объясняется тем, что теплоемкость металлодиэлектрической пленки $\text{SiO}_x <\text{Fe}>$ [5] меньше теплоемкости золотой черни [6]. Более того, использование в пикселе-приемнике ИК излучения металлодиэлектрической пленки $\text{SiO}_x <\text{Fe}>$ позволяет получить большую амплитуду максимальных изменений температуры микрорезонатора 3 при прочих равных условиях (рис. 2, 3).

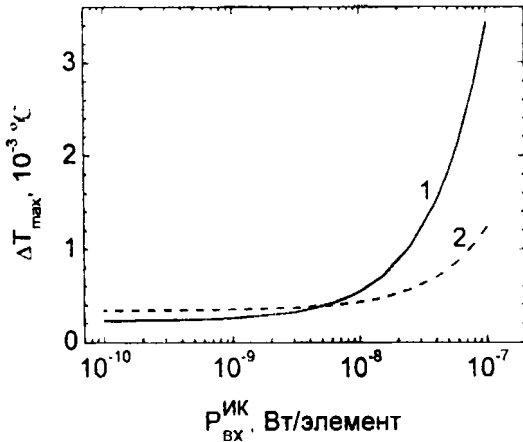


Рис. 3. Зависимость максимальных изменений температуры микрорезонатора 3 от мощности падающего излучения $P_{\text{вх}}^{\text{ИК}}$ для длительности воздействия 1 мс при использовании в качестве поглощающей пленки $\text{SiO}_x <\text{Fe}>$ (1) и золотой черни (2).

Эффективность преобразования падающего ИК-излучения $P_{\text{вх}}^{\text{ИК}}$ в пикселе-приемнике оценивалась по отношению максимальных изменений температур микрорезонатора 3 и поглощающего покрытия 1. При достижении контраста температуры 10^{-3} °C указанная эффективность для золотой черни составила 0,41, а для металлодиэлектрической пленки $\text{SiO}_x <\text{Fe}>$ – 0,24.

Заключение

Расчеты показывают, что для пикселя-приемника ИК излучения с чувствительным элементом, выполненным на основе кремниевого кольцевого микрорезонатора и имеющего геометрические размеры: ширина и толщина волновода – 0,5 мкм, его радиус – 10 мкм, можно получить следующие основные параметры:

- диапазон длин волн входного излучения – 2...20 мкм;
- длина волны трансформированного излучения 1,5 мкм;
- регистрируемая энергия ИК-излучения, обеспечивающая контраст температур 10^{-3} °C в одном элементе – $7,4 \times 10^{-11}$ Дж, при использовании в качестве поглощающего покрытия 1 золотой черни, и $2,45 \times 10^{-11}$ Дж – для пленки $\text{SiO}_x <\text{Fe}>$;
- частота полнокадрового режима – 50 Гц – для золотой черни, используемой в качестве поглощающего покрытия 1, и 100 Гц – для пленки $\text{SiO}_x <\text{Fe}>$;
- размер входного пикселя-приемника ИК излучения – 25×25 мкм².

Использование новых материалов, обладающих низкой теплоемкостью и эффективным поглощением мощности ИК излучения в широком диапазоне длин волн позволяет улучшить основные параметры тепловых ИК преобразователей, основанных на ап-конверсии.

Список литературы

1. Мирошников М.М. Теоретические основы оптико-электронных приборов. – Л.: Машиностроение. 1983. – 696с.
2. Таубкин И.И., Тришенков М.А. // Оптический журнал. – 1995. – № 5. С. 41.
3. Якушенков Ю.Г. Теория и расчет оптико-электронных приборов (5-е изд.). – М.: Логос. – 2004. – 444 с.
4. Подольцев А.С., Желтов Г.И. // Инженерно-физический журнал. - 2002. – Т. 75, № 4. – С. 154.
5. Михайловская Е.В., Индутный И.З., Шепелявый П.Е. // ЖТФ. – 2003. – Т. 73, вып. 2. – С. 129.
6. Синцов В.Н. // ЖПС. – 1966. – Т. 4, вып. 6. – С. 503.

INTEGRAL SILICON PIXEL-INFRARED DETECTOR ON THE UP-CONVERSION

Alexander Esman, Vladimir Kuleshov, Grigory Zykov

B.I. Stepanov Institute of Physics of NASB, 68 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus,
phone: +375 (17) 283-91-12, e-mail: lomoi@inel.bas-net.by

Mathematical modeling of the thermal detector, containing coating absorbing infrared radiation and thermally coupled sensitive element, which constitute microresonator, fulfilling in shape of the closed optical silicon waveguide, are performed. It is shown that the utilizing nontraditional absorbing coatings, made, for example, from the metal-dielectric materials makes it possible to attain the simultaneous increase speed and sensitivity of pixel-infrared detector. Critical parameters of a pixel-detector, providing transformation of the infrared radiation in the spectral range: from 2 μm to 20 μm to the radiation with a wavelength of 1.5 μm are calculated. Principal parameters of a pixel-infrared detector for two types of used absorbing coatings: gold black – frequency of the survey 50 Hz, energy of infrared radiation on the one information channel $7,4 \times 10^{-11}$ J and $\text{SiO}_x <\text{Fe}>$ metal-dielectric film with the ratio: SiO_x (77 %) and Fe (23 %) – frequency of the survey 100 Hz, energy of infrared radiation on the one information channel $2,45 \times 10^{-11}$ J are obtained on the basis of the numerical solution of unsteady one-dimensional heat equation.

ПРИМЕНЕНИЕ ЯДЕРНОЙ РЕАКЦИИ $^{40}\text{Ar}(p, \gamma)^{41}\text{K}$ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОФИЛЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АРГОНА В МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ

А.И. Зац, В.В. Левенец, А.А. Щур, Е.А. Чернов

*Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ
ул. Академическая, 1, г. Харьков, Украина, 61108, e-mail:levenets@kipt.kharkov.ua*

В представленной работе узкий резонанс в сечении реакции был использован для определения профиля аргона в образцах циркония и сплава Zr1%Nb. Исследованные образцы были облучены пучком ионов $^{40}\text{Ar}^+$ с энергией 20 кэВ, а также подвергнуты температурному и механическому воздействию. Доза внедренных атомов составляла 10^{17} ат/см². Для определения профиля аргона в циркониевой матрице использован ядерный резонанс шириной 90 эВ при энергии $E_p=1101.8$ кэВ в сечении реакции радиационного захвата протона $^{40}\text{Ar}(p, \gamma)^{41}\text{K}$. Для восстановления профиля аргона использовали γ -кванты с энергией 1582 кэВ. Интегральную дозу внедренных ионов определяли измерением выхода характеристического рентгеновского излучения К-серии аргона, возбуждаемого протонами.

Введение

Для определения дозы и профиля аргона в исследованных объектах использовали ядерно-физические методы анализа, основанные на использовании мгновенного гамма-излучения из ядерных реакций (МИЯР), и характеристического рентгеновского излучения атомов возбуждаемых протонами (ХРИ). Измерения проводились на аналитическом ядерно-физическом комплексе «Сокол». ИФТТМТ ННЦ ХФТИ НАН Украины [1].

Основная часть

Для анализа были приготовлены мишени в виде прямоугольных параллелепипедов размерами 22x5x2 мм из Zr и сплава Zr1%Nb. Имплантацию ионов аргона проводили на установке «Булат», с источником газовой плазмы на основе дуги с термозмиссионным катодом, зажигаемой в атмосфере аргона [2]. Для ускорения и экстракции ионов Ar из плазмы на подложку с образцами подавали отрицательный потенциал. Имплантация поверхности образцов проводилась при потенциале подложки -20 кВ. Перед имплантацией проводилась ионная очистка поверхности образцов для удаления оксидных пленок и поверхностных загрязнений, осуществляемая при отрицательном потенциале подложки ≤ 200 В. Доза ионного облучения при имплантации ионов Ar^+ составляла величину $\sim 1,1 \cdot 10^{17}$ ион/см². Температура имплантируемых образцов не превышала 300°C. Давление рабочих газов в процессе имплантации было на уровне $2,66 \cdot 10^{-2}$ Па. Для определения интегральной дозы ионов аргона в исследуемых объектах были спрессованы таблетки из KCl и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, которые использовались в качестве стандартов при построении калибровочной кривой.

Конструкция аналитической камеры, использовавшейся в эксперименте позволяет осуществлять одновременную регистрацию характеристического рентгеновского излучения (х.р.и.), возбуждаемого ионами, и γ -излучения в диапазоне энергий от 100 кэВ до 15 МэВ. Для регистрации рентгеновского излучения использовался Si-pin детектор, с энергетическим разрешением 163 эВ по линии 5.9 кэВ, установленный под углом 135° по отношению к пучку протонов. γ -излучение регистрировалось Ge(Li) детектором с разрешением

2,5 кэВ для γ -квантов с энергией 1332 кэВ и эффективностью, эквивалентной эффективности NaI(Tl) сцинтилляционного детектора с объемом кристалла 160 см³, установленным под углом 55° относительно оси пучка. Для калибровки спектрометрических трактов использовали радиоактивные источники из набора ОСГИ. Камера была изолирована от ионпровода и использовалась в качестве цилиндра Фарадея для измерения заряда ионов на мишени. Анализируемые образцы облучались пучком протонов, по нормали к поверхности мишени. Размер пучка на мишени составлял 1,5 мм.

Энергетическую калибровку ускорителя выполнили с использованием резонанса при энергии 991.2 кэВ из реакции $^{27}\text{Al}(d, \nu)^{28}\text{Si}$.

С целью определения оптимальных условий для определения интегральной дозы аргона имплантированного в образцы циркония и сплава Zr1%Nb были выполнены измерения спектров х.р.и. исследуемых объектов при различных параметрах пучка, с различными поглощающими фильтрами. Энергия и ток пучка изменялись в пределах от 500 до 1760 кэВ и от 30 до 240 нА соответственно. Было установлено, что оптимальные условия измерения спектров х.р.и. аргона в циркониевой матрице достигаются при энергии протонов 500 кэВ и токе пучка 240 нА. Спектры измерялись до накопления заряда протонов на мишени 60 мкКл. Время измерения одного спектра составляло 7-8 мин.

Для определения профиля аргона в поверхностных слоях глубиной до 500-1000 А используют резонансы в сечении реакции $^{40}\text{Ar}(p, \gamma)^{41}\text{K}$. В диапазоне энергий протонов от 1080...1120 МэВ сечение этой реакции имеет резонансы различной ширины и интенсивности при энергиях 1086,5, 1101,8, 1108,4 и 1118,7 кэВ [3,4]. В большинстве случаев для определения профиля аргона используют наиболее интенсивный резонанс при энергии 1101,8 кэВ с шириной $\Gamma=90$ эВ. Профиль определяют по γ -излучению с энергией 7,34 МэВ, возникающему при переходе с уровня с энергией 8,92 МэВ на уровень 1,582 МэВ [5]. Для повышения эффективности регистрации используют NaI(Tl) – детектор. В данном случае от использования традиционного подхода пришлось отказаться, поскольку во всех исследуемых об-

разцах присутствует фтор, равномерно распределенный в анализируемом объеме. В результате реакции $^{19}\text{F}(\text{p},\alpha\gamma)^{16}\text{O}$ возникает γ -излучение с энергиями 6,13, 6,92 и 7,12 МэВ, которое невозможно разрешить с излучением аналитической линии аргона при энергии 7.34 МэВ. На рис. 1. показаны фрагменты спектра γ -излучения измеренного Ge(Li)-детектором при облучении исследуемого объекта. Как видно из рисунка, интенсивность фтора заметно выше интенсивности аргона.

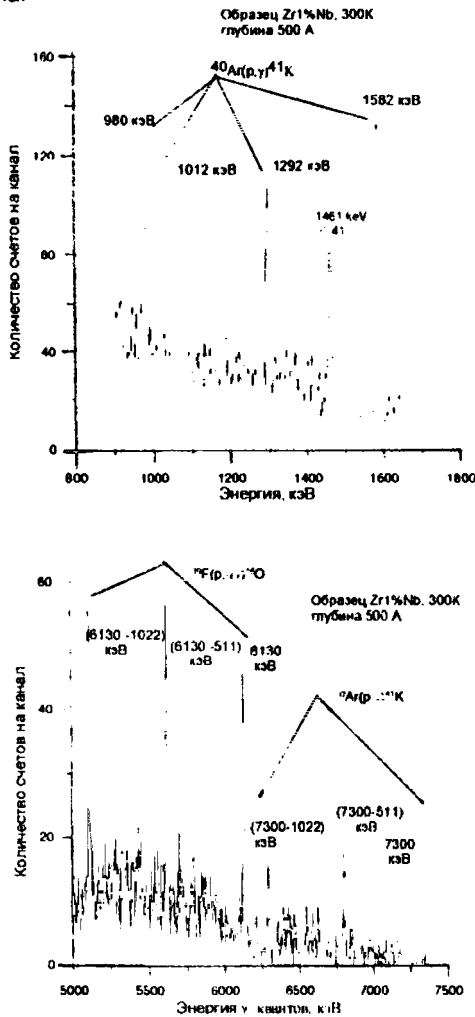


Рис. 1. Фрагменты спектра γ -излучения образца сплава Zr1%Nb

Были рассмотрены несколько вариантов определения профиля аргона. Для каждого из четырех приведенных выше резонансов были измерены спектры γ -излучения в диапазоне энергий квантов от 1080 до 1120 кэВ. Было установлено, что целесообразно использовать для восстановления профиля концентрации излучение с энергией 1582 кэВ, испускаемое при распаде возбужденного состояния из резонанса 1101.8 кэВ. Выбранная для анализа линия наиболее интенсивная из всех и находится в благоприятных фоновых условиях. Произведенный расчет показал, что возможный вклад ближайшего резонанса со стороны низких энергий соответствует глубине

около 2500 А, со стороны - высоких энергий - 1200 А.

Для каждого из исследуемых образцов была проведена серия измерений из 20 спектров γ -излучения, каждый из которых соответствовал значению глубины в диапазоне от 50 до 1000 А. Ток пучка протонов при измерении спектра составлял 2.4 мкА, спектры измерялись до заряда протонов накопленного на мишени 3000 мкКл. Для изучения эффектов, связанных с возможным изменением содержания аргона в образцах под влиянием длительного облучения, выполнена серия измерений на одном из образцов, в которой накапливаемый заряд изменялся от 3000 до 15000 мкКл. Проведенные измерения не обнаружили зависимости содержания аргона в анализируемом объекте от длительности облучения его протонами. Результаты измерений профиля аргона в изучавшихся образцах представлены на рис. 2.

Интегральная доза аргона, имплантированного в исследованные образцы, была определена измерением интенсивности х.р.и. Для ее определения была построена калибровочная кривая, учитывающая зависимость отношения концентрации к интенсивности рентгеновского излучения от атомного номера элемента и экспериментальных условий измерений. Были измерены спектры мишеней из KCl и Ca₃(PO₄)₂ – в тех же условиях, что и образцы, содержащие аргон: Ер=500 кэВ, поглотитель Al толщиной 7мкм, Q=30 мкКл. По программе GUYLS были рассчитаны выходы P, Cl, K и Ca из указанных матриц. После нормировки экспериментально определенной интенсивности х.р.и. перечисленных элементов на рассчитанный выход получены коэффициенты, учитывающие телесный угол детектора, эффективность регистрации детектора по отношению к х.р.и. элементов, использующихся для калибровки, поглощение рентгеновского излучения в выходном окне камеры облучения и поглощающем фильтре. Набор полученных коэффициентов подгонялся полиномом третьей степени. На основании полученного в результате подгонки отношения массового содержания к интенсивности х.р.и. для Ar были определены интегральные дозы для каждого исследованного образца. Результаты определения приведены в табл.1.

Таблица 1.

Интегральная доза имплантированных ионов Ar в исследованных образцах, ат/см²

Обр.	Zr	Zr1%Nb
Исходный	1.35E+17	1.40E+17
Модифицированный при T= 300° K	1.26E+17	1.07E+17
Модифицированный при T= 77° K	1.37E+17	1.31E+17

Заключение

В результате проведенных исследований показано, что используя комплекс методов ХРИ и МИЯР, а также Ge(Li)-детектор с высоким энергетическим разрешением, возможно исследовать распределение аргона в цирконии и его сплавах

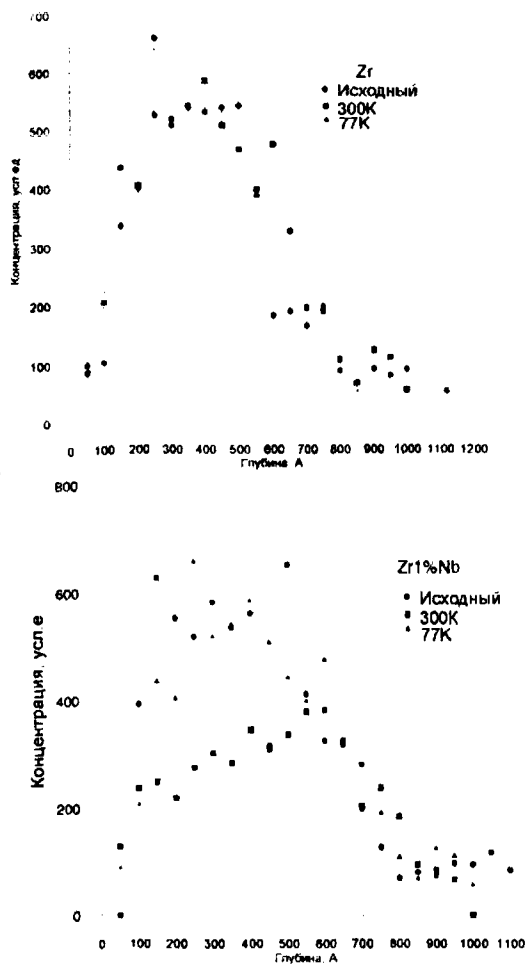


Рис. 2. Результаты определения профиля аргона в изучавшихся образцах

на глубины до 1000 Å, даже в присутствии мешающей примеси фтора. Одновременное использование методов ХРИ и МИЯР позволяет определить профиль залегания примеси и интегральную дозу имплантированных в поверхность ионов. Определенные экспериментально величины доз удовлетворительно согласуются с данными, полученными при облучении.

Обнаружено различие в профилях концентрации для образцов Zr и Zr1%Nb, подвергнутых одному и тому же комплексу термомеханических воздействий при температуре 300 К и 77 К. Наблюдаемые эффекты, вероятно, связаны с изменением характера каналирования ионов Ar вследствие их взаимодействия с дефектами кристаллической решетки и примесными атомами.

Список литературы

1. Бондаренко В.Н. и др. Аналитический ядерно-физический комплекс ННЦ ХФТИ "Сокол" // Int. Conf. Current Problems in Nuclear Physics and Atomic Energy Book of Abstracts. - Kyiv, 2006. - P.163.
2. Belous V.A., Nosov G.I. The effect of argon ion implantation on the corrosion resistance of zirconium. Proceedings of XVIII-th Int. Symp. "ISDEIV". Eindhoven, The Netherlands, August 17-21, 1998, p.634-636.
3. Вальтер А.К. и др. Исследование уровней ^{41}K при помощи реакции $^{40}\text{Ar}(p,\gamma)^{41}\text{K}$. // Известия Академии Наук СССР - 1960. - Том XXIV. - С. 891 - 894.
4. Bloch R., Pixley R. E., Winkler H. Properties of Several States in ^{41}K Near 8.9 MeV. // Helv.Phys.Acta. - 1967. - Vol. 40. - P. 832 - 844.
5. Антупьев Ю. А. и др. Использование реакций радиационного захвата для изучения элементного состава и распределения по глубине легирующих примесей в металлах // ВАНТ. Серия "Общая и ядерная физика". - 1987. - Вып. 1(37). - С. 61 - 64.

THE APPLICATION OF REACTION $^{40}\text{Ar}(p, \gamma)^{41}\text{K}$ TO THE STUDYING OF PROFILE DISTRIBUTION OF Ar IN ZIRCONIUM-BASED MATERIALS

Zats A.V., Levenets V.V. Shchur A.O., Chernov E.A.

*Institute of solid-state physics, materials science and technologies NSC KIPT,
1, Akademichna str, Kharkov, 61108, Ukraine, e-mail:levenets@kipt.kharkov.ua*

A narrow resonances in proton induced nuclear reactions cross-sections are widely used to the reconstruction of depth profiles a number of elements from Li up to Ti, Cr and Ni. The similar technique was used in present work for determination of profiles of Ar in specimens of zirconium and alloy Zr1% Nb. The results are presented of nondestructive analysis of argon depth distribution for six samples in surface layer up to 1000 Å. The studied samples were preliminary irradiated by beam of ions of $^{40}\text{Ar}^+$ with energy 20 keV. The total dose of implantation was estimated as $1.1 \cdot 10^{17}$ ion/cm² for itch sample. The part of samples was modified by application of special thermal and mechanical treatment. The nuclear resonance at 1101.8 keV with width of 90 eV from a reaction of radiation capture of proton $^{40}\text{Ar}(p,\gamma)^{41}\text{K}$ was used to obtain the argon profile in the zirconium matrices. γ -quanta with energy 1582 keV were registered by large volume Ge(Li) detector and yield of theses quanta versus the energy/range of protons was employed to determine argon depth distribution in the samples studied. The integral doses of implanted ions were measured using the K-shell X-ray emission of argon.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ИХ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ TiN/TiSi₂/Si, ПОЛУЧЕННОЙ ПРИ ИМПУЛЬСНОЙ ФОТОННОЙ ОБРАБОТКЕ

В.М. Иевлев ¹⁾, С.В. Канныкин ¹⁾, В.В. Колос ⁴⁾, С.Б. Куцев ³⁾
М.И. Маркевич ²⁾, В.Ф. Стельмах ⁵⁾

¹⁾ Воронежский государственный университет,

394006, г. Воронеж, Университетская пл. 1, Россия, (84732)208735, rnileme@mail.ru

²⁾ Научно-производственное объединение «Интеграл» г. Минск, пл. Казинца 1, Беларусь

³⁾ Воронежский государственный технический университет,

394026, г. Воронеж, Московский пр. 14, Россия, (84732)467633, kusheev@phis.vorstu.ru

⁴⁾ Физико-технический институт НАН Б, г. Минск, Купревича 10, Беларусь,

810375172636472, chaplanov@atlant.by

⁵⁾ Белорусский государственный университет, г. Минск, ул. Бобруйская 5, Беларусь

В работе представлены результаты исследований фазового состава, электрических свойств и их термостабильности системы металлизации на основе силицидов титана, полученных в результате импульсной фотонной обработки (ИФО) излучением ксеноновых ламп гетероструктуры TiN/Ti/Si. Установлено, что процесс формирования контактных систем на основе TiSi₂ методом ИФО полностью совместим с базовой технологией изготовления БикМОП СБИС. Показано, что контактное сопротивление системы металлизации на основе TiSi₂ практически полностью соответствуют системе металлизации на основе Ti, но отличаются высокой воспроизводимостью и термостабильностью по сравнению с ней.

Введение

Работы по получению омических контактов с применением силицидов тугоплавких металлов показывают хорошие результаты по повышению их термической стабильности [1-8,10]. Ранее нами было показана возможность синтеза пленок TiSi₂ (C54) при импульсной фотонной обработке (ИФО) излучением ксеноновых ламп гетероструктуры TiN/Ti/Si [9]. Поскольку формирование силицидных контактов методом ИФО происходит за очень короткое время (секунды) при достаточно высоких скоростях нагрева и охлаждения, создаваемые структуры в таких неравновесных условиях могут быть нестабильными.

Поэтому цель данной работы - исследования зависимости электрических параметров создаваемых структур от режимов ИФО и их стабильность при последующих термообработках.

Методика эксперимента

В качестве исходных подложек использовали пластины монокристаллического кремния ориентации (001). Для снятия собственного оксида пластины Si очищали химическим травлением в растворе плавиковой кислоты и непосредственно в камере перед нанесением пленок металлов поверхность подложки подвергали ВЧ травлению в атмосфере аргона. После этого методом магнетронного распыления на установке Varian m2i в едином вакуумном цикле последовательно осаждались пленки титана и нитрида титана.

ИФО проводили ксеноновыми лампами на установке УОЛП-1М при следующих режимах: длительность светового импульса изменяли от 1,0 до 2,0 с при этом величина энергии поступающая на поверхность образца (Е_и) изменялась от 100 до 370 Дж/см² при постоянной мощности.

Исследования структуры и фазового состава пленок, полученных при ИФО гетероструктуры TiN/Ti/Si, проводились методами ПЭМ на электронном микроскопе JEM - 200СХ.

Поверхностное сопротивление (R_s) пленок силицидов измерялось 4-х зондовым методом на установке OmniMap Rs-35 и индукционным методом на установке M-Gage 300. Перед измерением R_s пленка TiN селективно удалялась в растворе перекиси водорода. Так как для эксперимента использовались высокоомные подложки КДБ-12, поверхностное сопротивление которых минимум на 1,5 порядка превышало сопротивление металлических и силицидных пленок, влиянием подложки при измерениях R_s пренебрегалось. По данным измерениям, а также значениям толщин пленок силицидов, полученных из растровой электронной микроскопии, рассчитывали удельное сопротивление.

Результаты и обсуждение

Электрические характеристики пленок силицидов титана, синтезированных методом ИФО.

Поскольку наиболее важным критерием оценки использования силицидов в качестве омических контактов является их удельное сопротивление, исследована зависимость ρ пленок, образующихся при ИФО гетероструктуры TiN/Ti/Si, от Е_и (рис.1).

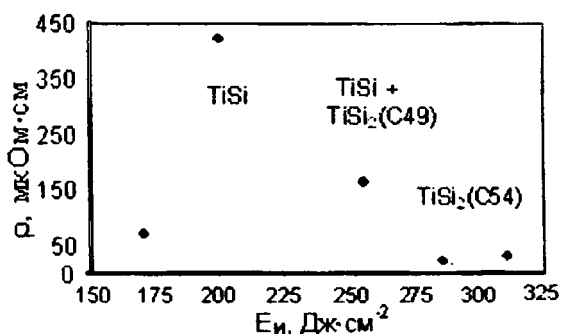


Рис.1. Зависимость удельного электросопротивления и фазового состава пленок, образующихся при ИФО гетероструктуры TiN/Ti/Si, от Е_и

Установлено, что удельное сопротивление вначале довольно резко увеличивается от 70 до 430 мкОм·см с повышением E_i от 170 до 200 Дж·см⁻², а затем происходит спад и при значениях $E_i = 290$ Дж·см⁻² ρ имеет минимальное значение величины – 12-15 мкОм·см. Сопоставление полученных данных с результатами электронномикроскопических исследований показывают, что поскольку, методами ПЭМ в интервале $E_i = 170 - 200$ Дж·см⁻² не было обнаружено интерметаллических соединений, рост удельного сопротивления при данных E_i связывается с диффузией Si в Ti. Минимальное значение величины $\rho = 12-15$ мкОм·см соответствовало образованию однофазного силицида TiSi₂(C54). Полученные результаты хорошо согласуются с данными, приведенными в работе [9] для гетероструктуры Ti-(111)Si, прошедшей ИФО излучением ксеноновых ламп.

Возможность применения пленок TiSi₂, полученных методом ИФО в качестве контактов исследовалась на тестовых структурах ИМС ИА 8842. Данная ИМС представляет собой БИМОП СБИС с 3-я уровнями поликремния, 2-мя уровнями металлизации и проектными нормами – 0,8 мкм. Набор активных и пассивных контактных элементов схемы позволял оценить контактные структуры практически во всех возможных применениях в технологии СБИС (n и p-канальные МОП транзисторы, биполярные транзисторы, высокоомные и низкоомные резисторы, структуры конденсаторов и т.д.).

Контакты к активным областям формировались в составном диэлектрике SiO₂ 0,12 мкм + БФСС 0,65 мкм

Сопротивление контактов оценивалось с помощью тестовых структур Ван-Дер-Пау. Активные области формировались в соответствии с базовым процессом изготовления БИМОП ИС ИА 8842:

n+ - области – имплантацией фосфора с концентрацией $2-3 \cdot 10^{20}$ см⁻³;

p+ - области – имплантацией бора с концентрацией $3-5 \cdot 10^{19}$ см⁻³;

поликристаллический кремний (ППК) – легировался фосфором до концентрации $8-9 \cdot 10^{20}$ см⁻³

На рис.2 показаны полученные средние значения и разброс значений контактных сопротивлений ко всем типам активных областей.

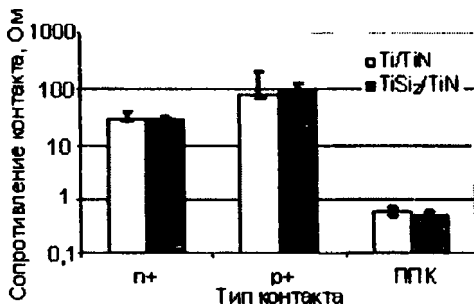


Рис. 2. Дисперсия значений контактного сопротивления для гетеросистем TiN/Ti/Si и TiN/TiSi₂/Si

Как видно из рис.2 среднее значение сопротивления контактов при использовании силицида TiSi₂ для n+ области не отличается, для p+ области – немного выше, а для поликристаллического кремния несколько ниже. В то же время для всех систем разброс значений контактных сопротивлений при использовании силицида меньше.

Исследование структуры формируемых контактов на основе TiSi₂ методом РЭМ показали, что использование термообработки секундными импульсами позволило избежать паразитного силицидообразования на границе окисла (рис.3).

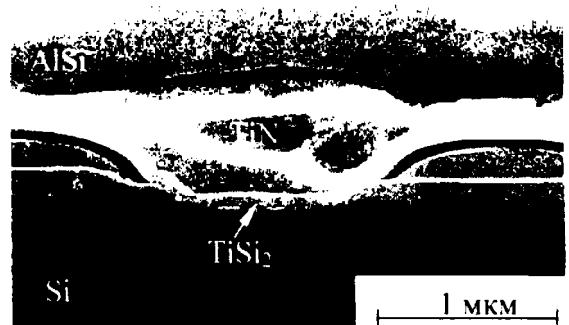


Рис.3. РЭМ изображение структуры гетеросистемы Si/TiSi₂/TiN/AiSi в торец

Надежность контактных систем на основе TiSi₂, полученных методом ИФО.

Устойчивость контактных систем Ti/TiN/AiSi и TiSi₂/TiN/AiSi к воздействию временных и температурных факторов (термостабильность) оценивалась по методике ОСТ 11 14.1012-99 методы 25, 26.

Контакты каждого типа металлизации к полупроводниковым областям лтипа, p-типа и поликремнию измерялись до и после термовыдержки при температуре 200 °С в течение 500 часов без токовой нагрузки.

На рис.4 показаны средние значения контактных сопротивлений и максимальный дрейф сопротивления после термовыдержки.

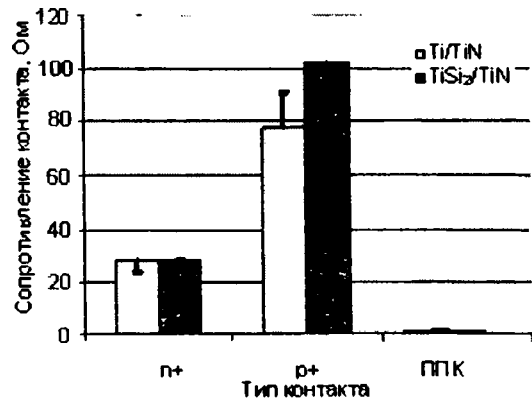


Рис. 4. Дрейф контактного сопротивления систем Ti/TiN и TiSi₂/TiN после термовыдержки 500 час. при температуре 200 °С

Как видно из рис.4 дрейф контактного сопротивления для контактов Ti к p+ и n+областям после термовыдержки составлял от 16 до 27%, соответственно. Для контактов TiSi₂, синтезированных методом ИФО, контактное сопротивление после термовыдержки практически не изменяется.

Заключение

1. Показано, что процесс формирования контактных систем на основе TiSi₂ методом импульсной фотонной обработки излучением ксеноновых ламп полностью совместим с базовой технологией изготовления БИМОП СБИС.

2. Установлено, что зависимость удельного сопротивления пленок от дозы облучения имеет немонотонный характер. Хорошая корреляция удельного сопротивления с фазовым составом позволяет использовать ее при отработке оптимальных режимов формирования пленок силицидов.

3. Показано, что контактное сопротивление системы металлизации на основе TiSi₂ практически полностью соответствуют системе металлизации на основе Ti, но отличаются высокой воспроизводимостью и термостабильностью по сравнению с ней.

Список литература

1. Пилипенко В.А. Быстрые термообработки в технологии СБИС – Мн: Изд. центр БГУ, 2004. -531 с.

2. Анищик В. М. Горущко В.А., Пилипенко В.А., Пономарь В.Н., Понарядов А.А., Пилипенко И.В. Физические основы быстрой термообработки. - Минск.-БГУ.-2000.-135 С.

3. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. - Силициды. М.-Металлургия, 1979.- 271 с.

4. Гершинский А.Е., Ржанов А.В., Черенов Е.И. //Микроэлектроника.-1982.-Т.11.-№2.-С.83-94.

5. Качурина Е.Е., Мьякиненко В.И., Щеглов В.В. //Обзоры по электрон. Технике. Сер Полупроводниковые приборы. М., 1982. Вып.1. С.68; Вып.7. С.54.

6. Мьюрарка Ш. Силициды для СБИС. М. - Мир, 1986.-176 с.

7. Лабунов В.А., Борисенко В.Е., Заровский Д.И. и др. // Зарубеж. Электрон. Техника.- 1985.- №8.- С.27-53.

8. Пилипенко В.А., Горущко В.А., Пономарь В.Н. Пилипенко И.В. //Вестник БГУ.-2001.-Сер.1.-№2.-С.43.

9. Иевлев В.М., Канныкин С.В., Колос В.В. и др. // Неорганические материалы.- 2009.- Т.45.- №7.-С.1-4.

10. Бурова С.В., Злобин В.П., Иевлев В.М. и др. // Электронная промышленность. – 1988. - №2.- С.34-37.

Работа поддержана грантами РФФИ № 08-08-90028 Бел_а, БРФФИ № Ф07МС-008. БРФФИ № Ф08Р-125 и Президента РФ «Поддержка ведущих научных школ» НШ-3898.2008.3.

ELECTRIC CHARACTERISTICS AND THEIR THERMOSTABILITY OF THE HETEROSTRUCTURE TiN/TiSi₂/Si OBTAINED BY PULSE PHOTON PROCESSING

Ievlev V.M.¹⁾, Kannykin S.V.¹⁾, Kolos V.V.²⁾, Kushev S.B.³⁾, Markevich M.I.⁴⁾, Stelmakh V.F.⁵⁾

¹⁾ the Voronezh State University, 394006, Voronezh, University sq.1, Russia (84732) 208735, mileme@mail.ru

²⁾ Science @ Production Association "Integral", Minsk, Kazinetz sq. 1, Byelorussia

³⁾ Voronezh State Technical university, 394026, Voronezh, Moscow pr.14, Russia (84732 467633, kusheev@phis.vorstu.ru

⁴⁾ Physical-Technical Institute of the NAS of Belarus, Minsk, Kuprevich st.10, Byelorussia, 810375172636472, chaplanov@atlant.by

⁵⁾ Belarus State University, Minsk, Bobruisk st. 5, Byelorussia

In work the results of researches of phase composition, electric properties and their thermostability of the systems of metalization on the basis of titan silicides obtained as a result of pulse photon processing (PPP) by the xenon lamps radiation of heterostructures TiN/Ti/Si are presented. It is established, that process of formation of contact systems on the basis of TiSi₂ by the method of PPP is completely compatible to base manufacturing techniques CMOS of VLSI. It is shown, that contact resistance of the metallization system on basis of TiSi₂ completely correspond to the metallization system on the basis of Ti, but it have more high reproducibility and thermostability in comparison with system on basis of Ti.

ПРИМЕНЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗНОГО ДЕТЕКТОРА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ РАДИАЦИОННОГО ПОЛЯ РАДИОТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

Н.М. Казючиц¹, М.С. Русецкий¹, А.С. Шуленков², В.М. Кукушкин³, С.С. Мартынов³,
В.С. Хрунов³, Ю.В. Тузов³, Г.В. Гацкевич⁴, Д.С. Кандыбович⁴

¹Белорусский государственный университет, 220030 г. Минск, Kazuchits@bsu.by

²УП «Минский НИИ Радиоматериалов», 220024, г. Минск,

³ОАО «Институт физико-технических проблем», 141980, г. Дубна Московской обл.,

⁴ГУ РНПЦ онкологии и медицинской радиологии им. Н.Н. Александрова, 223040 г. Минск

Изучена возможность применения синтетического алмаза для измерения распределения относительной дозы радиации в некоторых областях радиотерапии. Проведено сравнение основных характеристик детектора на основе синтетического алмаза с характеристиками промышленного детектора фирмы РТW на основе природного алмаза. Сделаны выводы, что синтетический алмазный детектор пригоден для измерения относительных доз радиации, особенно в тех случаях, когда требуются высокий отклик и высокое пространственное разрешение сигнала.

Введение

Алмаз характеризуется широким спектром уникальных свойств, которые делают этот материал перспективным для дозиметрии ионизирующих излучений. Кристаллическая структура алмаза определяет его высокую химическую и радиационную стойкость. Атомный номер углерода ($Z=6$) близок к эффективному атомному номеру человеческих мягких тканей ($Z=7,4$). Тканевывалентность алмаза позволяет непосредственно оценивать поглощенную дозу без соответствующей коррекции на природу материала детектора. Дозиметры на основе природного алмаза уже нашли свое применение в радиационной медицине [1]. Природные алмазы, пригодные для этих целей, являются редкими и дорогими и требуют специального отбора [2]. Синтетические алмазы, полученные методом высоких давлений и температур (НРНТ метод) [3], характеризуются практически тем же набором свойств. Это позволяет надеяться на возможность создания дозиметров и на основе синтетических алмазов. В то же время технология синтеза алмазов методом НРНТ не разработана в такой степени, чтобы можно было получать кристаллы алмазов «детекторного» качества. В связи с этим синтетические кристаллы необходимо специальным образом отбирать, как и в случае природного сырья.

Целью работы было сравнение основных характеристик экспериментальных образцов дозиметров γ -квантов на основе синтетического алмаза с характеристиками промышленного алмазного детектора фирмы РТW, Фрайбург, Германия. Сравнивались такие характеристики, как чувствительность, стабильность сигнала во времени, линейность отклика в зависимости от мощности дозы. Сопоставлялись также относительное распределение радиационного поля клинического линейного ускорителя фирмы «Varian», записанное обоими детекторами.

Детали эксперимента

В экспериментах использовались кристаллы синтетического алмаза, выращенные на предприятии РУП «Адамас БГУ» НРНТ методом. Из кристаллов изготавливали полированные плоскопа-

раллельные пластинки толщиной около 300 мкм. После предварительного отбора, с использованием метода УФ-фотопроводимости, на пластинках изготавливали детекторные структуры. Для этого в обе поверхности пластинок имплантировали ионы бора с последующим активационным отжигом в вакууме при $T = 1400^\circ\text{C}$ и напыляли Ti+Au контакты к легированному бором слоям.

Подготовленные таким образом структуры тестировались в ОАО «Институт физико-технических проблем», г. Дубна при их облучении γ -квантами ^{137}Cs . При этом измерялись ток утечки, доза предварительного облучения, амплитуда, стабильность и линейность сигнала ионизационного тока.

Удовлетворяющие требованиям клинической дозиметрии детекторные структуры помещались в герметический корпус для сертификации в Базовой лаборатории метрологической службы Российского научного центра радиологии и хирургических технологий (г. С-Петербург) в водном фантоме под излучением γ -квантов ^{60}Co .

Экспериментальные результаты

На рисунке 1 показано изменение ионизационного тока во времени для одного из лучших детекторов из синтетического алмаза при вариации мощности дозы γ -квантов ^{137}Cs . Для сравнения аналогичная характеристика приведена для типичного детектора из природного алмаза типа IIa. В обоих случаях максимальная мощность дозы облучения составляла 6,02 сГр/с, напряженность смещения – 30 В. Как видно из рисунка, оба детектора характеризуются стабильным во времени уровнем сигнала, который устанавливается после накопления дозы около 10 Гр. В то же время для детектора из синтетического алмаза наблюдается большая флуктуация сигнала, составляющая около 3 % от амплитуды.

Необходимость предварительного облучения для стабилизации величины ионизационного тока является типичным для всех алмазных детекторов и отражает захват носителей заряда на ловушки [4, 5]. После заполнения ловушек устанавливается стабильный уровень сигнала.

Следует обратить внимание на то, что чувствительность детекторной структуры из синтетического алмаза приблизительно в 20 раз выше, чем изготовленной из природного алмаза.

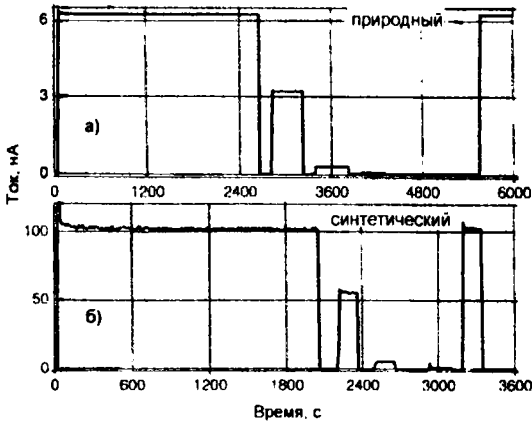


Рис. 1. Изменение сигнала во времени при вариации мощности дозы γ -квантов ^{137}Cs для детекторов из природного и синтетического алмазов

Зависимость ионизационного тока от мощности дозы γ -квантов ^{137}Cs представлено на рисунке 2. Для детекторов из природного и синтетического сырья эта зависимость близка к линейной и может быть описана эмпирическим выражением [5]:

$$i = i_0 + RD^\Delta, \quad (1)$$

где i – ток детектора, i_0 – ток детектора в отсутствие облучения (темновой ток), D – мощность дозы, R и Δ – подгоночные параметры.

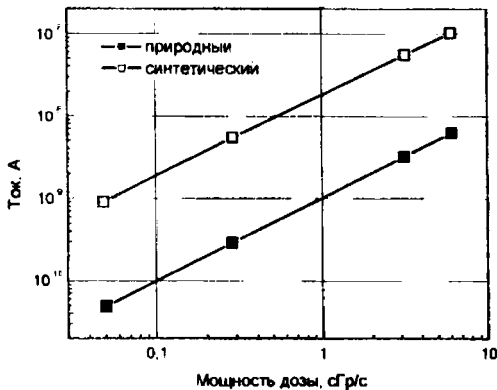


Рис. 2. Зависимость тока от мощности дозы γ -квантов ^{137}Cs для детекторов из природного и синтетического алмазов

Экспериментальные данные, приведённые на рисунке 3, лучше всего описываются зависимостью (1) при значении коэффициента $\Delta = 1,011$ для природного алмаза и $\Delta = 0,978$ – для синтетического алмаза.

Относительное распределение радиационного поля γ -квантов с энергиями 6 и 18 МэВ линейного ускорителя фирмы «Varian» были выполнены в водном фантоме поочередно с помощью экспериментального образца дозиметра на основе синтетического алмаза и алмазным детектором фирмы PTW. На рисунке 3 приведен относительный профиль распределения по глубине водного

фантома дозовой нагрузки для γ -квантов с энергией 6 МэВ, измеренный с помощью алмазного детектора фирмы PTW.

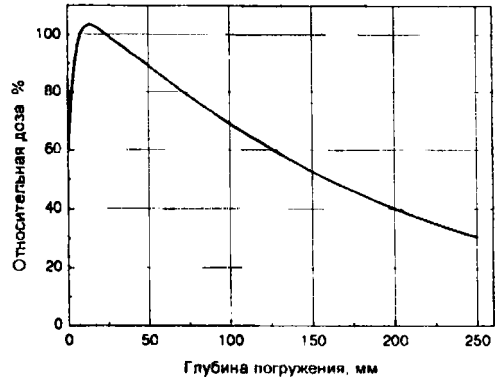


Рис. 3. Относительное распределение по глубине водного фантома дозовой нагрузки для γ -квантов с энергией 6 МэВ

С использованием экспериментального дозиметра на основе синтетического алмаза аналогичные измерения выполнить не удалось. Это было связано с более высокой чувствительностью экспериментального детектора. Величина ионизационного тока этого детектора на начальных глубинах превышала максимальную, которая могла быть измерена стандартной регистрирующей аппаратурой фирмы PTW. По этой причине представленные ниже результаты измерения поперечного сечения радиационного поля линейного ускорителя «Varian» были получены детекторами, погруженными в водный фантом на глубину 150 мм. Результаты измерений приведены на рисунках 4 и 5 и в таблице 1.

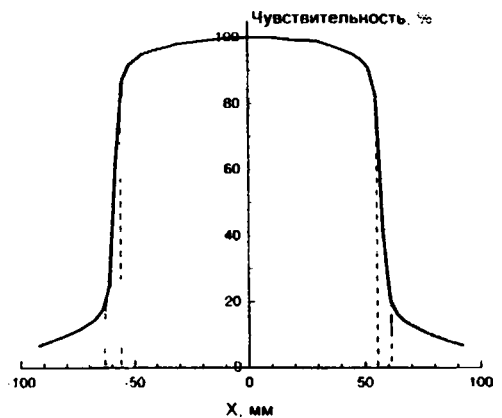


Рис. 4. Поперечное распределение радиационного поля γ -квантов с энергией 6 МэВ, измеренное природным алмазным детектором фирмы PTW. Время интегрирования сигнала 0,5 с

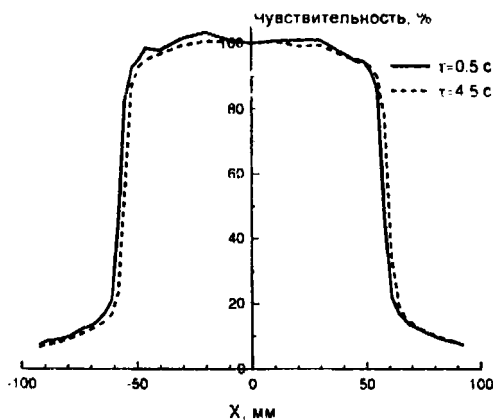


Рис. 5. Поперечное распределение радиационного поля 6 МэВ γ -квантов, измеренное синтетическим алмазным детектором. Время интегрирования сигнала 0,5 с и 4,5 с

Табл. 1. Параметры распределения радиационного поля γ -квантов с энергиями 6 и 18 МэВ, полученные при регистрации природным и синтетическим алмазными детекторами с различным временем интегрирования

Параметр	γ -кв. 6 МэВ			γ -кв. 18 МэВ		
	PTW	Синтетический		PTW	Синтетический	
Время интегрирования, с	0,5	0,5	4,5	0,5	0,5	4,5
Левая полутень, мм	6,96	6,63	6,82	8,06	8,36	7,71
Правая полутень, мм	6,83	6,81	6,48	8,37	8,22	8,09
Ширина поля (на 50%), см	11,49	11,53	11,54	11,5	11,53	11,55
Неоднородность поля, %	3,89	4,51	3,14	2,07	2,76	2,53

Как видно из сопоставления рисунков 4, 5 и данных таблицы 1, измерения, выполненные с помощью синтетического алмазного детектора

при времени интегрирования 0,5 с, характеризуются большей неоднородностью. С учетом высоких значений флуктуации сигнала синтетического алмазного детектора этого и следовало ожидать. Измерения, выполненные при времени интегрирования 4,5 с в большей степени соответствуют контрольным измерениям, выполненным с помощью природного алмазного детектора. Другие параметры радиационного поля, такие как размеры поля и размеры полутеней, имеют близкие значения для двух типов измерений.

Заключение

Из сравнения основных характеристик детектора на основе синтетического алмаза с характеристиками промышленного детектора фирмы PTW на основе природного алмаза следует, что синтетический алмазный детектор пригоден для измерения относительных доз радиации, особенно в тех случаях, когда требуются высокий отклик и высокое пространственное разрешение сигнала.

Работа выполнена в рамках заданий 27 ГКПНИ "Кристаллические и молекулярные структуры" и 4.25 ГКПНИ "Электроника".

Список литературы

1. <http://www.ptw.de>.
2. Плотникова С.П. Классификация и отбор природных алмазов для электронной техники. Алмаз в электронной технике // отв. ред. В.Б. Квасков – М.: Энергоатомиздат, 1990. 248 с.
3. Синтез минералов. В 2-х томах. /В. Е. Хаджи, Л. И. Цинобер, Л. М. Штеренлихт и др./ Том 1. М.: Недра, 1987. 487 с.
4. Козлов С.Ф. Алмазные детекторы ядерных излучений. Алмаз в электронной технике // отв. ред. В.Б. Квасков – М.: Энергоатомиздат, 1990. 248 с.
5. Laub W.U., Kaulich T.W. and Nusslin F. A diamond detector in the dosimetry of high-energy electron and photon beams. - Phys. Med. Biol., 44, 1999, 2183-2192 p.

APPLICATION OF A SYNTHETIC DIAMOND DETECTOR FOR THE MEASUREMENT OF RELATIVE DOSE DISTRIBUTIONS IN RADIOTHERAPY

N. Kazuchits¹, M. Rusetskiy¹, A. Shulenkov², V. Kukushkin³, S. Martynov³, V. Khrunov³, J. Tuzov³, Gatskevich⁴, Kandybovich⁴

¹Belarussian State University, 220030 Minsk, Belarus. Kazuchits@bsu.by

²UP Minskii NII Radiomaterialov 220024 Minsk, Belarus

³Institute in Physical and Technical Problems 141980 Dubna, Moscow Region,

⁴N.N. Alexandrov National Cancer Centre of Belarus Minsk, Belarus

The suitability of a synthetic diamond for the measurement of relative dose distributions in selected radiotherapy applications was studied. The performance of the synthetic diamond detector was analyzed by comparison with measurements using a PTW natural diamond detector. The synthetic diamond detector is concluded to be suitable for relative dose measurements, especially when high response and high spatial resolution are required.

РАСПРЕДЕЛЕНИЯ Ge В ПЛЕНКАХ СПЛАВА Si-Ge, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ CVD

И.К. Ковальчук, В.В. Левенец, А.П. Омельник, А.А. Щур, Б.М. Широков
Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ
ул. Академическая, 1, г. Харьков, Украина, 61108, e-mail: levenets@kift.kharkov.ua

Метод ХРИ и деконволюционная процедура на основе алгоритма максимального правдоподобия была применена для неразрушающего 3D исследования образцов сплава Si-Ge, полученного методом CVD. Показано, что разработанная технология позволяет изучать локальное распределение элементов и определять профили концентрации Ge до глубины около 20 мкм для данного конкретного сочетания определяемый элемент-матрица.

Введение

Метод газозофазного совместного восстановления водородом хлоридов кремния и германия на горячих подложках (CVD) позволяет получать кремний-германиевые сплавы с улучшенными электро- и теплофизическими характеристиками. И, несмотря на то, что для метода CVD характерна высокая равномерность распределения Ge в сплаве, необходима аналитическая технология, позволяющая без разрушения образца, в реальном масштабе времени контролировать локальное распределение по поверхности (квадратные сантиметры) и профиль концентрации в глубину (до десятков микрон).

Для решения подобной задачи можно использовать ядерно-физические методы. Современные системы сканирования пучком реализуют возможность исследования поверхности с визуальным отображением получаемой информации. Но существуют ограничения по определению профиля концентрации. Традиционные пучковые технологии – резерфордское обратное рассеяние и метод ядерных реакций дают такую возможность, но только на маленьких глубинах и для ограниченного количества элементов и комбинаций матрица–определяемый элемент.

В основе применения метода ХРИ для такой задачи лежит регистрация характеристического рентгеновского излучения от всех элементов с порядковым номером более десяти. При этом выходы от всех элементов могут быть преобразованы в профили. Поскольку одно измерение дает по одному значению выхода для каждого элемента, то необходимо проводить серию измерений при разных энергиях налетающих частиц или разных геометрических условиях (углах).

Целью данной является исследование распределения германия в сплаве Si-Ge, полученном методом CVD при разных параметрах осаждения с определением профиля концентрации с помощью регистрации рентгеновского излучения при разных энергиях протонов и метода максимального правдоподобия.

Теория

Метод восстановления профиля концентрации основывается на данных по выходу рентгеновского излучения при разных значениях протонов. Схематически геометрия облучения образца показана на рис.1.

Пучок протонов с энергией E_0 падает на исследуемый образец под углом θ к нормали. Ха-

рактеристическое рентгеновское излучение (х.р.и.), возникающее при взаимодействии протонов с атомами необходимого элемента, регистрируется под углом φ к нормали. Интегральное уравнение, описывающее указанный процесс имеет вид:

$$Y(E_{in}, \theta, \varphi) = \frac{\eta \Omega N_p}{4\pi} \int_0^R c(x) \sigma(E(x)) \exp(-\mu x \cos \varphi) dx$$

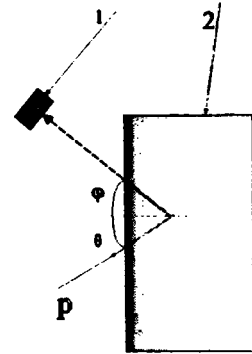


Рис.1. Геометрия эксперимента при определении профиля примеси методом ХРИ. 1- детектор рентгеновского излучения, 2-мишень.

где N_p – количество упавших на мишень протонов; η – эффективность регистрации х.р.и.; Ω – телесный угол детектора; $c(x)$ – концентрация примеси как функция глубины x ; $\sigma(E(x))$ – сечение возбуждения характеристического рентгеновского излучения протонами с энергией E ; μ – коэффициент поглощения рентгеновского излучения в исследуемом образце; R – пробег протонов с начальной энергией E_0 в исследуемом образце.

Варьируя энергию пучка при фиксированных углах θ и φ можно получить набор выходов х.р.и. для последующего определения профиля концентрации элемента $c(x)$ в исследуемом образце до глубины, в принципе, определяемой пробегом протонов с максимальной энергией.

Дискретизация уравнения (1) приводит к системе линейных алгебраических уравнений:

$$Y_i = \sum_j \Lambda_{ij} c_j, \quad (2)$$

где $Y_i = Y(E_{in}, \theta, \varphi)$;

$$\Lambda_{ij} = \frac{\eta N_p \Omega}{4\pi} \int_{x_{i-1}}^{x_i} \sigma(E(x)) \exp(-\mu x \cos \varphi) dx$$

Матричный элемент A_{ij} определяется экспериментальными условиями и составом исследуемого образца. Во многих случаях матрица A_{ij} является плохо обусловленной, что приводит к неустойчивости получаемого решения. В работе [1] для определения профиля концентрации методом ХРИ был предложен итерационный алгоритм максимального правдоподобия. При этом предполагается, что χ_i и слагаемые $X_{ij} = A_{ij}c_j$ являются случайными пуассоновскими величинами, для которых приводится выражение распределения вероятностей значений X_{ij} в зависимости от c_j . В качестве решения берется такая совокупность c_j , которой соответствует максимальная плотность вероятности для множества значений X_{ij} при условиях $Y_i = \sum_j X_{ij}$. Вычислительный алгоритм задается следующей итерационной формулой:

$$c_i^{(n+1)} = \frac{c_i^{(n)} \sum_j A_{ij} \left(\frac{Y_i}{\sum_k A_{ik} c_k^{(n)}} \right)}{\sum_k A_{ki}}$$

На основе указанного алгоритма была разработана программа для вычисления профиля концентрации.



Рис.2. Образец сплава Si-Ge. Точки – положение пучка протонов при изучении локального распределения германия. Цифры показывают расстояние от центра в мм.

Эксперимент. Получение образцов

Получение плотных компактных конденсатов с содержанием германия до 30% проводилось на газофазной установке ИФТТМТ ННЦ ХФТИ. Получение конденсатов проводилось при постоянных условиях осаждения на всей поверхности подложки в течение всего процесса, а парогазовый поток хлоридов кремния и германия являлся вязкостным и ламинарным. Типичный образец, использовавшийся для проведения исследований равномерности распределения германия, полученный в таких условиях, показан на рис.2.

Выполнение аналитических измерений

Исследование образцов производилось на аналитическом ядерно-физическом комплексе «Сокол» ИФТТМТ ННЦ ХФТИ. Для измерений использовался выход № 3 под углом 45° влево по ходу пучка. Пучок протонов падал на мишень по нормали к поверхности, возбуждаемое рентгеновское излучение регистрировалось Si(Li) детектором под углом 135° к направлению пучка. Детектор располагался вне вакуума. Рентгеновское

излучение выходило из камеры через фольгу из бериллия толщиной 25 мкм и коллимировалось диафрагмой с отверстием 2 мм. Для подавления интенсивного излучения матрицы (Si K-серии) дополнительно использовались фольги из алюминия или мойлара.

Поверхность образца сканировали пучком протонов с энергией 1,7 МэВ и током 300 нА. При диаметре пучка на образце 1 мм были проведены измерения в 13 точках, показанных на рис.2. с набором заряда в 50 мкКл в каждой.

При определении профиля концентрации германия энергия протонов изменялась от 0.34 МэВ до 1.68 МэВ. В выбранной геометрии облучения для типичной матрицы состава Si(80%)Ge(20%) это соответствовало пробегу протонов в диапазоне 3.5 мкм- 35 мкм. Заряд протонов при каждом измерении варьировался таким образом, чтобы в спектре характеристического рентгеновского излучения площадь пика $Ge_{K\alpha}$ составляла не менее 10^4 импульсов.

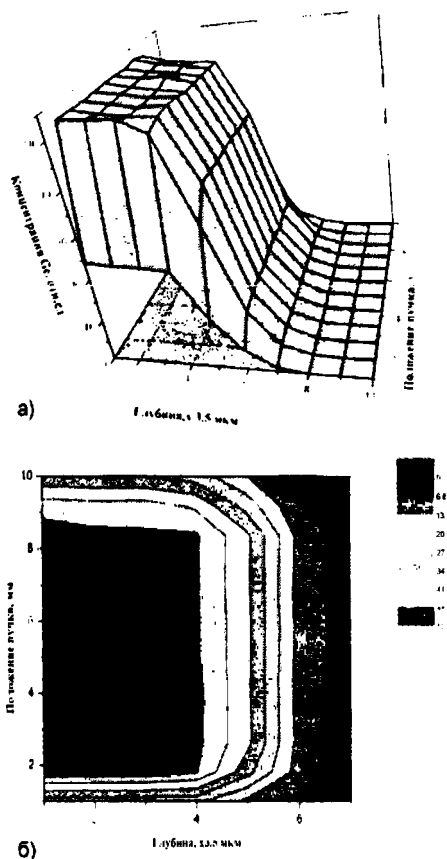


Рис.3. 3D распределение германия в образце. а – объемный профиль распределения Ge; б – картирование профиля.

Результаты

Тестирование разработанной технологии осуществлялось путем применения ее к восстановлению профиля концентрации германия в кремнии с использованием расчетных выходов характеристического рентгеновского излучения, восстановление профиля цинка в серебре по экспериментальным данным из работы [2] и экспериментально на образце чистого германия

На образце сплава Si-Ge (рис.2) был проведен 3D анализ, т.е. в каждой точке сканирования по поверхности пленки, определялся профиль распределения германия по глубине образца. На рис.3 представлено восстановленное распределение Ge. Толщина анализируемой пленки одинакова по всей исследуемой поверхности. В основной части образца германий распределен достаточно равномерно с небольшими вариациями в отдельных частях и спадает к обоим краям образца. Возможно, это спадание связано с затенением краев образца держателями.

Выводы

Проведенные исследования показали, что разработанная аналитическая технология, использующая метод ХРИ и деконволюционную процедуру на основе метода максимального правдоподобия, позволяет без разрушения образца исследовать профили распределения элемента на глубину до 20 мкм и возможно более в зависимости от комбинации матрица–определяемый элемент. Необходимо отметить, что пространственное разре-

шение метода по глубине не лучше мкм и поэтому такая технология позволяет определять только достаточно гладкие профили.

При исследовании локального распределения представляется возможным проводить 3D анализ для элементов доступных определению методом ХРИ.

Технология CVD позволяет стабильно получать необходимые сплавы с равномерным или задаваемым распределением элементов в образце.

Список литературы:

1. Liew S.C., Loh K.K., Tang S.M. Application of an iterative maximum-likelihood algorithm in PIXE depth profiling of trace elements // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 1994. – V. B85, P.621-626.
2. Vegh J., Berenyi D., Koltay E. et al. Concentration profile determination by PIXE analysis utilizing the variation of beam energy // Nucl. Instr. Meth. 1978, V. 153, P. 553-555.

STUDYING OF DISTRIBUTION GE IN FILM OF ALLOY SI-GE, RECEIVED BY METHOD CVD

I.K. Kovalchuk, V.V. Levenets, O.P. Omelnik, A.O. Shchur, B.M. Shirokov
*Institute of solid-state physics, materials science and technologies NSC KIPT,
 1, Akademichna str, Kharkov, 61108, Ukraine, e-mail: levenets@kipt.kharkov.ua*

Method PIXE and deconvoluted procedure on the basis of algorithm of the maximum likelihood has been applied for not destroying 3D researches of samples of alloy Si-Ge received by method CVD. It is shown, that the developed technology allows to study local distribution of elements and to define structures of concentration Ge up to depth about 20 microns for the given concrete combination a defined element-matrix.

ТРЕК 2D – ОБЪЕКТНО-ОРИЕНТИРОВАННАЯ ПРОГРАММА МОДЕЛИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

А.В. Леонтьев, Ю.А. Леонтьев, В.А. Новиков
Белгосуниверситет, Минск, Беларусь, Leontvev@bsu.by

В работе обсуждается алгоритм и демоверсия программы TREK 2D для расчета траекторных параметров заряженных частиц в твердом теле на основе метода Монте-Карло. Обсуждается выбор среды программирования, архитектура программы, построение базы данных материалов электронной техники, а также графический интерфейс пользователя.

Введение

Метод Монте-Карло (МК) широко используется для моделирования ионного легирования и физического распыления металлов, полупроводников и диэлектриков уже более двадцати лет [1]. Причем, в последнее время он получает все большее распространение в связи с гигантским скачком в производительности современных ПЭВМ, что отводит на второй план его основной недостаток – огромный объем математических вычислений. Наиболее известной программой, реализующими метод МК в применении к задачам ионного легирования материалов электронной техники, являются TRIM(SRIM), обновленные версии которой периодически выкладываются на сайте www.srim.org. Программный комплекс GEANT 4 [3,4] является альтернативой комплексу SRIM и позволяет решать широкий круг задач ядерной физики. Названные программные комплексы ориентированы на проведение демонстрационных расчетов, их исходные коды закрыты и пользователи используют их как черные ящики. Такие программы можно использовать в основном только для рутинных расчетов, не требующих детального описания особенностей ион-атомных взаимодействий. В тоже время, возникает необходимость внесения различных физических корректировок при описании взаимодействия заряженных частиц в зависимости от типа химических связей, агрегатного состояния вещества и ряда прочих деталей ион-атомного взаимодействия. Поэтому, целью настоящей работы является разработка эффективного алгоритма реализации метода МК для решения задач ионного легирования широкого круга материалов электронной техники и написание тестового варианта программного комплекса. Для достижения поставленной цели необходимо решить ряд ниже перечисленных задач: выбор оптимальной среды программирования; построение удобного для пользователя интерфейса; базовый алгоритм должен допускать возможность замены устаревших физических допущений. Исходя из изложенного выше, была выбрана платформа .Net 2.0, среда программирования Microsoft Visual Studio 2005 и язык C#. Этот набор технологий и программных продуктов предоставляет разработчику гибкую, высокопроизводительную и современную среду разработки [4-6].

Архитектура программы

Архитектура разработанного программного комплекса TREK 2D представлена ниже на рис. 1.

База данных (БД). База данных материалов является одним из важнейших компонентов при-

ложения, так как круг материалов, используемых в современной микро- и нанoeлектронике, постоянно расширяется. Эти материалы по своим физико-химическим свойствам относятся к различным группам и поэтому, разрабатываемая программа должна иметь как обширный список сгруппированных материалов, входящих в базу данных, так и удобную и эффективную логику для доступа и обработки данных, а также поддержку возможности ее беспрепятственного развития в дальнейшем. Поэтому программа использует SQLite(<http://sqlite.org>), представляющую автономную SQL базу данных, обладающую следующими возможностями: бесплатная; открытый исходный код, поддержка транзакций; вся база данных находится в одном файле на жестком диске.

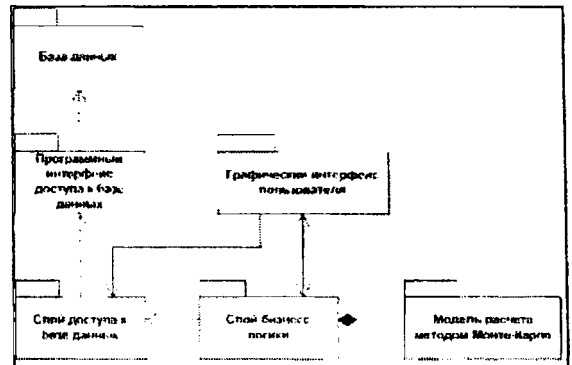


Рис. 1. Архитектура программы TREK 2D

Программный интерфейс доступа к базе данных. Предоставляет программную реализацию интерфейса доступа к БД, включает основные операции для работы с БД: открытие соединения, выполнение запроса, создание считывателя данных, выполнение, сохранение, отмену транзакций, закрытие соединения.

Уровень доступа к данным (Data Access Layer). Слой программы, который предоставляет упрощенный способ доступа к данным, хранящимся в базе данных. Используется другими слоями программы для доступа к и манипулированию данными из базы, скрывая все детали связанные с этим процессом.

Уровень бизнес логики (Business Logic Layer). Уровень обработки данных. Он использует методы уровня доступа к данным, для получения данных, а затем в нем происходит физическая обработка (моделирование) для последующего отображения в графическом интерфейсе, или сохранения в удобном формате результатов. Основной составляющей данного слоя является Модель расчета методом Монте-Карло.

Модель расчета методом Монте-Карло

Диаграмма классов построенной модели расчета методом МК представлена ниже на рис.2

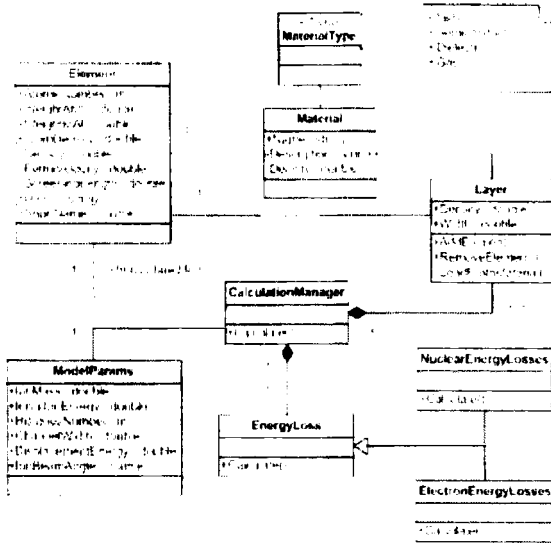


Рис.2. Диаграмма классов программы TREK 2D

Основным классом расчетной модели является *CalculationManager*, в этот класс инкапсулирована вся логика расчета методом Монте-Карло задачи ионной имплантации. В качестве входных данных *CalculationManager* принимает имплантируемый ион, мишень и параметры расчета (*ModelParams*). Мишень представляет собой массив слоев. Каждый слой состоит из массива элементов периодической таблицы Менделеева, процентного содержания элемента в слое, плотности слоя и его ширины. Ограничение на количество задаваемых слоев и числа элементов в них отсутствуют. За конструирование мишени отвечает класс *LayerManager*, который предоставляет необходимые методы графическому интерфейсу, а в начале расчета передает *CalculationManager* созданную мишень. Параметры расчета задаются пользователем в процессе работы с графическим интерфейсом и включают в себя: начальную энергию имплантируемого иона (*InitialEnergy*), шаг сетки моделирования (*ChannelWidth*), пороговую энергию смещения (*DisplacementEnergy*), число псевдо историй (*HistoriesNumber*), угол падения ионов на мишень (*IonBeamAngle*). Важной частью построенной модели является использование различных методов расчета энергетических потерь. В физике ион-атомных столкновений различают два типа потерь – неупругие (взаимодействие с электронной подсистемой) и упругие (взаимодействие с ядерной подсистемой). Модель расчета должна позволять легко конфигурировать различные физические модели этих процессов. Для решения этой задачи вводится абстрактный класс *EnergyLoss*, и два абстрактных класса наследуемых от него – *ElectronEnergyLoss* и *NuclearEnergyLoss* описывающие неупругие и упругие потери. От этих классов наследуются конкретные реализации методов.

CalculationManager содержит массив *EnergyLoss*, в который включаются конкретные классы,

описывающие используемые методы расчета энергетических потерь. Во время расчета, *CalculationManager* проходит по всем *EnergyLoss* для каждого иона, вызывая метод *Calculate*, рассчитывая потери энергии. Таким образом, мы можем расширять функционал модели введением дополнительных классов, описывающих различные модели расчета как упругих, так и неупругих потерь энергии. На рисунке 3, представлено использование описанной расчетной модели в алгоритме работы программы.

Графический интерфейс пользователя

Графический интерфейс является одной из самых важных составляющих хорошей программы, поскольку для пользователей удобство работы с программой является одной из основных составляющих выбора. К сожалению, при создании большинства научных программ графическому интерфейсу уделяется недостаточно внимания. Зачастую, научные программы имеют интерфейс командной строки, а если и имеют графический интерфейс пользователя, то он либо изобилует кричащими красками, либо обладает сложной, трудно понимаемой, далекой от привычной концепцией дизайна. Кроме того, часто пользователь предпочитает отказаться от использования программы еще на этапе установки, потому что программа не использует стандартные, привычные механизмы, а требует от пользователя прочтения дополнительной информации.

Для решения этой проблемы был создан, простой, понятный и привычный для пользователей Windows приложений интерфейс. Скриншот главного окна программы представлен на рис.3.

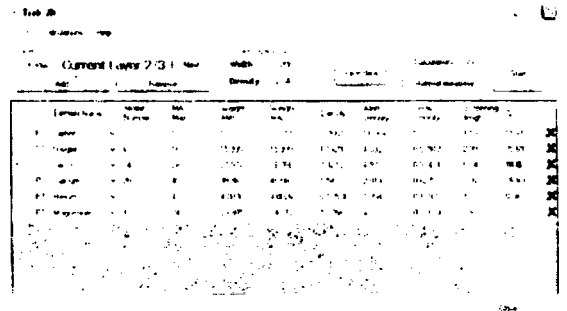


Рис.3. Скриншот главного окна программы TREK 2D

Тестирование комплекса

Физические модели, заложенные в представленном алгоритме будут подробно обсуждаться в отдельной работе. Для тестирования представленной программы будет разработана система тестов, включающая сравнение с расчетными и экспериментальными данными. Для проверки функциональности программы TREK 2D выбран программный комплекс SRIM 2008, близкий по заложенным физическим приближениям. Сравнились следующие параметры: проецированный пробег (R_p), стандартное отклонение (ΔR_p), асимметрия (γ) и эксцесс (β) распределения, а также время проведения расчетов. В качестве пример рассмотрена следующая задача: имплан-

тация ионов B^+ , Ag^+ , Kr^+ и He^+ с энергией 100 кэВ в фоторезист, ориентировочная формула - $C_5H_8O_2$, плотность - 1.2 г/см^3 . Результаты тестирования приведены ниже в таблице 1, число псевдо историй выбрано 10000. Из табл.1 видно, что разброс рассчитанных величин незначителен, а быстродействие TREK 2D существенно выше.

Таблица 1.
Сравнение результатов расчета TREK2D и SRIM 2008.

B ⁺ (100 кэВ)					
Название программы	Rp, нм	ΔRp, нм	γ	β	Время, с
SRIM 2008	447.3	71.6	-1.04	5.25	536
TREK2D	485.5	94.0	-1.63	6.73	26
Ar ⁺ (100кэВ)					
SRIM 2008	149.3	35.7	-0.29	2.85	904
TREK2D	146.1	32.9	-0.33	2.89	33
Kr ⁺ (100кэВ)					
SRIM 2008	93.2	206	0.06	2.74	819
TREK2D	86.3	186	0.09	2.75	30
Xe ⁺ (100кэВ)					
SRIM 2008	79.2	14.7	0.14	2.82	905
TREK2D	72.0	13.1	0.10	2.82	26

Заключение

Разработана демоверсия программы моделирования ионного легирования материалов электронной техники имеющая дружественный для пользователя интерфейс, легко расширяемую базу материалов электронной техники, обладающая высоким быстродействием и возможностью использования различных физических приближений для описания ион-атомных столкновений в твердых телах.

Список литературы

1. Ziegler J.P, Biersack J.P., Littmark U. Stopping and Ranges of Ions in Solids. Perg. Pr. New York. 1985. - 321 p.
2. M.H.Mendenhall, R.A.Weller /An Algorithm for computing Screened Coulomb Scattering in Geant4//NIM, 2005,V.227, P.420-430.
3. M.H.Mendenhall, R.A.Weller /An algorithm for ab initio computation of the angle multiple scattering angular distribution//NIM, 1994,B93, P.5-10.
4. И.Труб. Объектно-ориентированное моделирование на С. Из-во: Питер, 2005 г, 416 с.
5. Ю.Колесов, Ю.Синеченков. Моделирование систем. Объектно-ориентированный подход. Из-во: БНУ, 2006 г., 192 с.
6. Э.Гамма, Р.Хелм. Приемы объектно-ориентированного программирования. Паттерны проектирования. Из-во: Питер, 2009, 368 с.

TREK 2D – OBJECT ORIENTED PROGRAM FOR MODELING ION IMPLANTATION TECHNOLOGY

A.V. Leontyev, Y.A. Leontyev, V.A. Novikov
Belorussian State University, pr. Nezavisimosty, 4,220080, Minsk, Belarus
Tel. +375 17 2120880, E-mail: Leontyev@bsu.by

The article considers the algorithm and the demo version of the Trek 2D program which is used to calculate trajectory parameters of charged particles in solids based on the Monte Carlo method. The following aspects are discussed in the paper: choice of programming environment, program architecture, design of microelectronic materials database, and graphical user interface.

ЗАПИСЬ ФАЗОВЫХ ГОЛОГРАММ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ СЛОЯХ ПММА С ФЕНАНТРЕНХИНОНОМ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Д.Н. Мармыш, В.В. Могильный

Белорусский государственный университет, кафедра физической оптики
пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь, тел. +375 17 2095511,
marmysh@bsu.by, mogilny@bsu.by

Представлены результаты исследования формирования дифракционных голографических решеток в слоях ПММА с фенантренхиноном при различной температуре прямой записи. Показано, что повышение температуры записи до 80 °С позволило уменьшить оптимальную экспозицию до 2 Дж/см². Эффективность записи при этом не уменьшилась.

Введение

Стеклообразные слои полиметилметакрилата, содержащие фенантренхинон (ФХ) известны как регистрирующий материал для записи фазовых голограмм [1]. Применение полимерных слоев с высокой концентрацией ФХ позволяет формировать высокоэффективные пропускающие и отражательные голограммы в слоях с толщиной ≈ 100 мкм [2]. Получаемые голограммы обладают стабильностью к воздействию повышенных температур, а также допускают использование мощных источников излучения, в том числе и импульсных [3]. Наиболее перспективным представляется использование данного материала для изготовления голографических оптических элементов.

Изготовление голограмм в слоях ПММА с фенантренхиноном в общем случае включает три этапа. На первом этапе проводится оптическая запись голограмм. Благодаря способности фенантренхинона под действием света присоединяться к макромолекулам ПММА, в полимерном слое создаются противофазные пространственные распределения концентраций ФХ и его присоединенного фотопродукта. Так как рефракции ФХ и присоединенного фотопродукта отличаются незначительно, в процессе записи происходит формирование относительно слабой голограммы.

На втором этапе проводят усиление голограмм. Для этого осуществляют термическую обработку слоев при температурах ≈ 80 °С. В результате активируется диффузия молекул ФХ. Молекулы фотопродукта остаются неподвижными, так как они присоединены к полимерной матрице. Диффузия приводит к пространственному выравниванию концентрации ФХ в слое. В результате деградирует вклад распределения ФХ в показатель преломления и голограмма усиливается. Необходимая для диффузии ФХ температурная обработка слоев приводит к активации локальных деформаций полимерного материала [2]. Причинами деформационных процессов выступают напряжения, возникающие при фотопревращении ФХ, а также его диффузии. Данные процессы подавляют диффузионное усиление, тем не менее, оно остается существенным.

На третьем этапе регистрирующие слои лишают чувствительности в видимой области спектра. Для этого проводят глубокий фотолиз однородно распределенного в слое ФХ. Для этого

слой подвергают экспонированию пространственно однородным световым полем.

Одним из недостатков регистрирующего материала ПММА – ФХ является низкая энергетическая чувствительность. Оптимальная экспозиция при записи фазовых голографических решеток превышает 5 Дж/см² [4]. Однако существует возможность ее повышения. Известно, что фотолиз ФХ в ПММА происходит значительно эффективнее, если световое воздействие проводить при повышенных температурах [5]. Эффект связывают с термораспадом димеров ФХ. Возникновение димеров в слоях ПММА, содержащих ФХ в высокой концентрации, возможно из-за высокого дипольного момента (5 ÷ 6 D) и подтверждено ИК спектрами [5].

Задачей настоящей работы являлось исследование процессов формирования фазовых голограмм в слоях ПММА с ФХ при различной температуре записи. Целью исследований являлся подбор условий записи голограмм обеспечивающих повышение энергетической чувствительности.

Эксперимент

Объектом исследований являлись стеклообразные слои ПММА, содержащие ФХ с молярной долей 2.5 %. Для приготовления слоев использовалась стандартная методика, применяемая в случае высокой концентрации ФХ [2]. Толщина регистрирующих слоев варьировалась от 90 до 160 мкм. Экспериментальная часть включала измерения оптической плотности слоев при их облучении излучением Ar лазера ($\lambda_a = 514.5$ нм). Оптическую плотность измеряли для длины волны активирующего излучения. Эксперименты проводились при температуре слоев от 18 до 80 °С. Известно, что на данной длине волны присоединенный продукт ФХ практически не поглощает, поэтому по величине оптической плотности можно определить концентрацию ФХ в слое.

Вторая часть экспериментальной работы заключалась в записи фазовых голографических решеток с периодом $d = 1.5$ мкм при различных температурах и дальнейшей термической и оптической обработке регистрирующих слоев. Запись проводилась при температурах от 18 °С до 80 °С по симметричной схеме в попутных пучках. В качестве активирующего выступало излучение Ar лазера ($\lambda_a = 514.5$ нм). В процессе записи и в постэкспозиционный период фотодиодами измеря-

лись интенсивности дифрагированного и опорного пучков. Для зондирования использовалось излучение He-Ne лазера ($\lambda_p = 633$ нм). С помощью измеренных значений рассчитывали дифракционную эффективность (ДЭ) голограмм. Значения ДЭ использовали для расчета амплитуды модуляции показателя преломления Δn по формуле для объемных пропускающих решеток. Толщина регистрирующих слоев измерялась микрометром после окончания работы с образцом.

Оптическая обработка слоев заключалась в экспонировании слоя с голографической решеткой пространственно однородным излучением Ar лазера ($\lambda_a = 514.5$ нм). Известно, что измерение ДЭ голографической решетки в процессе такого экспонирования позволяет определить степень завершенности диффузионного процесса [2]. Если диффузия ФХ прошла полностью, тогда ДЭ голографической решетки не уменьшается.

Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены зависимости оптической плотности от экспозиции. Кривые отличаются температурой слоев. Форма кривых (за исключением зависимости полученной при 80 °С) не являются моноэкспоненциальной. В закономерности уменьшения D выделяются, по крайней мере, две составляющие. Скорость уменьшения оптической плотности на первом участке кривых заметно выше, чем на втором. Для кривых полученных при температурах 50 °С и выше скорость уменьшения D на первом участке заметно выше, чем для кривой полученной при 18 °С. Скорость изменения D на втором участке кривых, напротив, уменьшается с повышением температуры. Для кривой полученной при 80 °С скорость изменения D на втором участке практически равна нулю.

Обращает на себя внимание немонотонное изменение с температурой глубины фотопревращения ФХ на быстром участке кривых. Для тем-

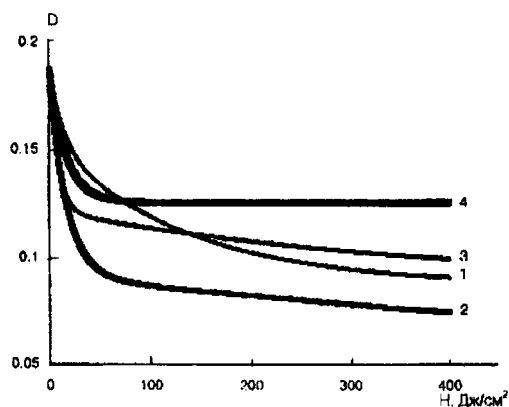


Рис. 1. Зависимость приведенной оптической плотности полимерного слоя с ФХ от экспозиции. Температура экспонирования слоев 18 °С (1), 50 °С (2), 60 °С (3) и 80 °С (4).

пературы обработки слоев 50 °С наблюдается максимальная амплитуда изменения оптической плотности. Дальнейший рост температуры приводит к уменьшению этой величины.

На рис. 2 представлены зависимости Δn голографических решеток от экспозиции при записи с

различной температурой. Запись проводилась до достижения максимального значения Δn . При увеличении температуры записи наблюдалось значительное увеличение достижимой величины Δn . Так Δn полученные при 80 °С и комнатной температурах отличаются более чем 2.5 раза. Кроме того, экспозиция, соответствующая максимуму Δn , существенно уменьшается с ростом температуры.

Постэкспозиционная обработка слоев при 80 °С показала, что несмотря на то, что Δn , полученные при записи, существенно отличаются, Δn

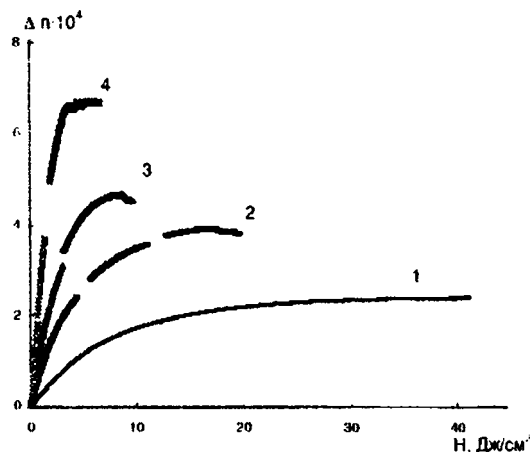


Рис. 2. Зависимость амплитуды модуляции показателя преломления голографических решеток от экспозиции при записи. Температура слоев 18 °С (1), 50 °С (2), 60 °С (3) и 80 °С (4).

усиленных решеток одинакова и составляет $\approx 1.6 \cdot 10^3$. Проверка степени завершенности диффузии ФХ посредством однородного экспонирования показала, что усиление голографических решеток при температуре 80 °С приводит к однородному распределению ФХ в слое. Таким образом, имеет место уменьшение коэффициента постэкспозиционного усиления M с ростом температуры записи. Коэффициент M определяется как отношение Δn достигнутого после усиления к Δn полученному при записи.

На рис. 3 представлена зависимость Δn усиленных решеток от их экспозиции. Температура записи 80 °С. Амплитуда модуляции показателя преломления растет с увеличением экспозиции. При $H \approx 2$ Дж/см² достигает своего максимального значения и практически не изменяется в рассмотренном диапазоне.

Обсуждение

Наблюдаемое в эксперименте увеличение скорости расходования ФХ при повышении температуры свидетельствует о росте квантового выхода фотореакции. Данный эффект связывают с ростом доли свободного объема полимерного материала, вызванного температурным расширением. Считая, что быстрая составляющая в кривых изменения D обусловлена фотопревращением одиночных молекул ФХ, а медленная – димеров, понятным выглядит увеличение глубины фо-

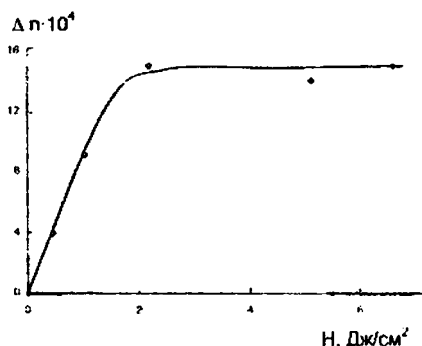


Рис. 3. Зависимость Δn усиленных голографических решеток от экспозиции. Температура при записи и усиления 80°C .

толиза ФХ при переходе от комнатной температуры к 50°C (рис. 1, кривые 1 и 2). Рост температуры в этом случае приводит к распаду димеров и уменьшению их относительной концентрации. Увеличение относительного содержания димеров ФХ при дальнейшем росте температуры, проявляющееся в уменьшении глубины фотолитиза на быстром участке кривых (рис. 1, кривые 3 и 4), является неожиданным эффектом. Его можно связать с развитием деформаций полимерного материала, которые являются спутниками фотопревращения ФХ и отжига при температурах выше 50°C . Деформации могут обеспечить условия, необходимые для эффективного образования димеров [5].

Следствием увеличения квантового выхода при увеличении температуры, является рост скорости нарастания Δn при записи решеток (рис. 2). В результате имеет место уменьшение экспозиции, соответствующей максимальной Δn достигаемой при записи.

Однако невозможно объяснить увеличением квантового выхода значительное увеличение с ростом температуры Δn , достижимой в процессе записи (рис. 2). Можно предположить, что данный эффект связан с диффузией ФХ. В этом случае наблюдаемая при записи решеток Δn обусловлена как фотопревращением ФХ, так и его диффузией. При этом скорости нарастания Δn , связанные с диффузией ФХ и его фотопревращением должны быть примерно одинаковыми. Однако наши экспериментальные данные свидетельствуют о существенной разнице этих скоростей. Это позволяет сделать вывод о слабом влиянии диффузии ФХ в процессе оптической записи.

Наиболее вероятной причиной увеличения с ростом температуры максимального Δn прямой записи можно назвать образование присоединенного продукта другого типа. Известно, что под действием излучения ФХ может образовываться с донорами водорода фотопродукты двух различных типов [6]. Относительная концентрация этих фотопродуктов зависит от температуры. Большая рефракция фотопродукта, концентрация которого растет с ростом температуры, может объяснить увеличение Δn с ростом температуры записи. Такое предположение согласуется также с наблюдаемым уменьшением коэффициента усиления M .

Минимальная экспозиция при которой достигается максимальная Δn усиленных голографических решеток получена при температуре записи 80°C и составляет $\approx 2 \text{ Дж/см}^2$. Тот факт, что такая экспозиция не соответствует максимальной Δn , достигаемой при оптической записи, отражает уменьшение коэффициента усиления M с ростом экспозиции. Такая закономерность известна [2] и объясняется влиянием деформации полимерного окружения.

Заключение

Повышение температуры прямой записи голограмм в слоях ПММА с ФХ до 80°C , позволило уменьшить оптимальную экспозицию до 2 Дж/см^2 при той же конечной Δn . Увеличение скорости записи обусловлено ростом квантового выхода фотореакции ФХ в ПММА. При этом наблюдается существенный рост эффективности прямой записи, который сопровождается меньшим постэкспозиционным усилением. Эффект объясняется образованием продукта другого типа с большей величиной молярной рефракции.

Список литературы

1. Вениаминов А.В., Гончаров В.Ф., Попов А.П. // Опт. и спектр. – 1991. – Т. 70, № 4. – С. 864.
2. U.V. Mahilny, D.N. Marmysh et al. // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. – 2008. – 10. – 085302.
3. В.В. Могильный, Д.Н. Мармыш, А.Л. Толстик, Д.В. Горбач // Прикладная оптика-2008: Сборник трудов VIII Международной конференции. – Санкт Петербург., 2008. – Т. 2. – С.226.
4. U.V. Mahilny, D.N. Marmysh et al. // Proceedings of SPIE. - ISSN 0277-786X.
5. А. В. Трофимова, А. И. Станкевич, В. В. Могильный // ЖПС. – 2009. – Т. 76. – № 3
6. K. Maruyama, T. Otsuki, Y. Naruta // Bull Chem. Soc. Jpn. – 1976. – 49. – P. 791.

PHASE HOLOGRAMMS RECORDING IN GLASSLIKE LAYERS OF PMMA - PHENANTHRENEQUINONE AT ENHANCED TEMPERATURES

Dzianis Marmysh, Uladzimir Mahilny

Belarusian State University, physical optics department, Nesavisimosti av., 4, Minsk, 220030, Belarus
Phone +375 17.2095511, marmysh@bsu.by, moqilny@bsu.by.

The results of investigation of holographic gratings formation in PMMA layers with phenanthrenequinone at different direct recording temperatures are given. It is demonstrated that growth of recording temperature to 80°C allow to decrease optimal expose to 2 J/cm^2 without recording efficiency losses.

ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ФОРМИРОВАНИЯ СИЛИЦИДА ПЛАТИНЫ ДЛЯ КОНТАКТНЫХ СЛОЕВ СИЛОВЫХ ДИОДОВ ШОТТКИ

О.В. Мильчанин¹⁾, И.В. Конопляник¹⁾, Я.А. Соловьев²⁾, А.С. Турцевич²⁾

¹⁾ НИИ ПФП им. А.Н. Севченко БГУ, 220064, г. Минск, ул. Курчатова 7, (+37517)2785116
milchanin@tut.by, konoplyanik.ivan@gmail.com

²⁾ УП «Завод Транзистор», 220108, г. Минск, ул. Корженевского 16, (+37517)2122751
jsolovjov@transistor.com.by, ATurtsevich@transistor.com.by

Методами Резерфордского обратного рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии исследованы особенности низкотемпературного формирования силицидов платины в диапазоне 100–280 °С. Установлено, что фазовые превращения в системе Pt/Si начинаются при температуре отжига 160 °С с образованием фазы Pt₂Si. Отжиг при температуре 260 °С в течение 240 минут приводит к полному переходу от пленки платины к слою силицида Pt₂Si. При этом формируется структурно-однородный по толщине и размеру зерен поликристаллический слой силицида с четкими межзеренными границами. Установлено, что на процесс силицидообразования не влияет тип проводимости кремниевой подложки.

Введение

Силициды переходных металлов играют важную роль в современной кремниевой технологии. Это проводящие элементы, защитные покрытия, выводы, активные и технологические элементы (термопары, тигли, отражательные экраны и т.д.) [1]. Одним из часто используемых является силицид платины, применение которого в образцах силовой электроники позволяет снизить обратные токи, а так же повысить величины пробивных напряжений и максимальных температур, при которых элемент функционирует.

Стандартный технологический режим формирования силицида платины – 550 °С при длительности 15–30 минут [2]. Основным достоинством данного режима формирования является быстрота получения. Но, в тоже время, недостатком данного режима термообработки является неоднородность по толщине формируемых слоёв [2]. В данной работе было предположено исследовать механизмы формирования силицидных фаз платины при более низких температурах с увеличением длительностей отжигов – с целью получить более однородные слои силицидов (как по толщине, так и по структуре).

Методика эксперимента

Тонкие слои платины наносились на кремниевые подложки n- и p- типа проводимости ориентации (111) с использованием установок магнетронного напыления - MBR-603 (НПО «Интеграл»). Дальнейший отжиг образцов проводился в температурном диапазоне 100 – 280 °С. Длительность термообработки составляла 240 минут.

Структурный анализ образцов проводился с привлечением методов Резерфордского обратного рассеяния (РОР) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в сочетании с электронной дифракцией (ЭД). Для электрофизических исследований использовался 4^х-зондовый метод измерений слоевого сопротивления.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены результаты ПЭМ исследований. Исходная пленка платины имеет однородную мелкозернистую поликристалличе-

скую структуру со средним размером зерен от 5 до 40 нм (рисунок 1А, 1Б). Отжиг при температурах 100-160 °С не приводит к существенным изменениям в структуре образцов. Но при температуре отжига 160 °С уже наблюдается формирование отдельных зерен другой фазы – о чем свидетельствует появление точечных рефлексов на картине микродифракции (рисунок 1Г).

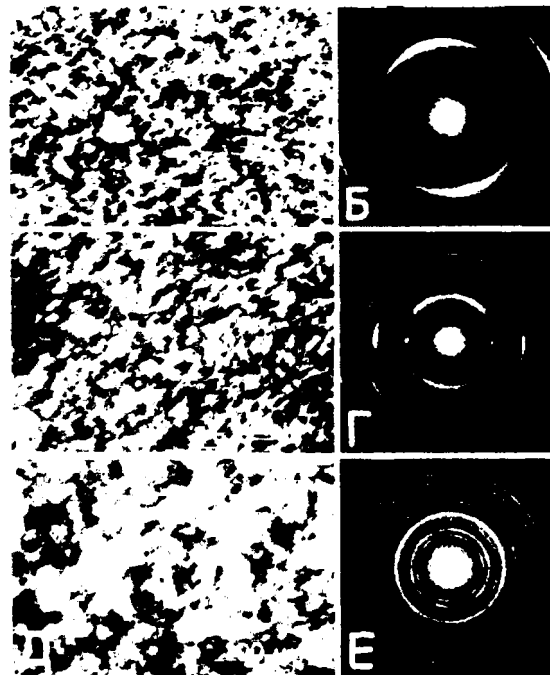


Рисунок 1 - Светлопольные ПЭМ-микрофотографии (А,В,Д) и картины микродифракции (Б,Г,Е) от структуры Pt/Si после нанесения (А,Б), а также после термообработки: 160 °С - 240 минут (В,Г); 240 °С - 240 минут (Д,Е).

С повышением температуры термообработки количество новой фазы в исследуемых слоях увеличивается. При 240 °С отжиге (рисунок 1Д) практически весь слой металлизации состоит из фазы Pt₂Si со средним размером зерен 40-80 нм. Однако при этой температуре в слое наблюдается содержание и небольшого количества чистой платины (о чем свидетельствуют слабые дифракционные кольца от чистой платины на дифракци-

онной картине – рисунок 1Е). Отжиг при температуре 260 °С приводит к полному переходу от пленки платины к слою силицида Pt₂Si. При этом формируется структурно-однородный по толщине и размеру зерен поликристаллический слой силицида с четкими межзеренными границами. Не установлено влияния различного типа легирования подложек кремния на процесс низкотемпературного силицидообразования.

На рисунке 2 представлены результаты РОР исследований, которые хорошо согласуются с данными ПЭМ. Уширение пика от Pt и снижение ее концентрации на границе с кремнием (левая граница пика в спектрах) наблюдается уже при 160 °С отжиге. С увеличением температуры термообработки скорость силицидообразования увеличивается. А при температуре 260 °С формируется сплошной слой фазы Pt₂Si.

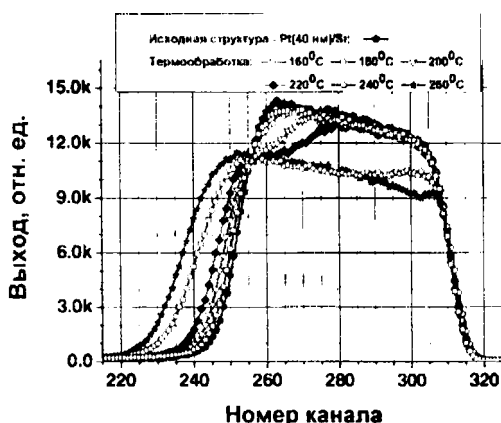


Рисунок 2 - РОР спектры в области Pt от структуры Pt(40 нм)/Si в зависимости от температуры отжига

Зависимость изменения слоевых сопротивлений металлических пленок платины от температуры термообработки (при фиксированной длительности отжигов) представлена на рисунке 3. В интервале температур 180-240 °С наблюдается существенное снижение слоевого сопротивления слоя металлизации. Это связано, вероятно, с формированием фазы Pt₂Si, имеющей меньшее удельное сопротивление. При этом, формируемая фаза силицида характеризуется большим размером зерен и более высоким качеством межзеренных границ. Интересным является эффект увеличения слоевого сопротивления в слоях силицида в интервале температур 220-280 °С. Как отмечалось выше, формирования фазы PtSi в

этом температурном диапазоне выявлено не было. Полный переход платины в силицид происходит уже при 240 °С, и увеличение слоевого сопротивления с дальнейшим повышением температуры термообработки не ясно.

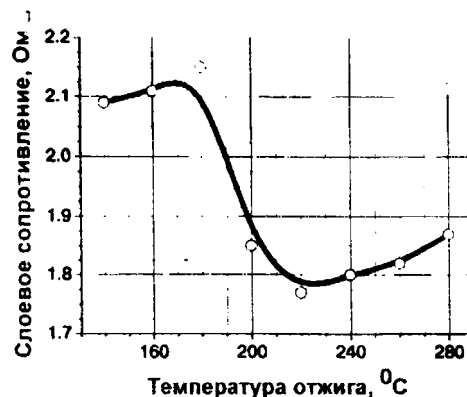


Рисунок 3 - Зависимость слоевого сопротивления слоев силицидов платины от температуры формирования (длительность термообработки 240 минут)

Заключение

В работе исследованы особенности формирования силицида Pt₂Si путем термического отжига пленки платины, нанесенной на кремниевые пластины. Установлено, что процесс силицидообразования начинается при 160 °С с формирования фазы Pt₂Si на границе раздела Pt/Si. Отжиг при температуре 260 °С приводит к полному переходу от пленки платины к слою силицида Pt₂Si. При этом формируется структурно-однородный по толщине и размеру зерен поликристаллический слой силицида с четкими межзеренными границами. Не было зарегистрировано формирования фазы PtSi при отжиге в температурном диапазоне 100-280 °С. Установлено, что на процесс силицидообразования не влияет тип проводимости кремниевой подложки.

Список литературы

1. Достанко А.П., Баранов В.В., Шаталов В.В. Плёночные токопроводящие системы СБИС. - Мн.: Высшая школа, 1989. - 238 с.
2. Турцевич А.С., Ануфриев Д.Л., Соловьев Я.А., Мильчанин О.В. // Вакуумная техника и технология. - 2006. - 16, - С.271.

LOW TEMPERATURE FORMATION OF PLATINUM SILICIDE FOR SHOTTKY DIODES CONTACT LAYER

O. Milchanin¹, I. Konoplyanik¹, J. Solovjov², A. Turtsevich²

¹Institute of Applied Physics Problems, 220108, Minsk, Kurchatov 7, (+37517)2785116

²Unitary enterprise "Transistor Plant", 220108, Minsk, Korzhenevskogo 16, (+37517)2122751

In the given work structural and electrophysical properties of contact layers of platinum silicides formed on silicon wafers by deposition of thin platinum layers and low temperature annealing (100-280 °C) were investigated. It is shown, that process of silicide formation in Pt/Si system begins at temperatures of about 160 °C. During heat treatment at 160-260 °C only Pt₂Si phase is revealed. There is no any influence of Si wafer doping on process of silicide formation. Thin layers of silicides, generated at lower temperatures (< 280 °C), are more perfect in depth, and also are characterized by more homogeneous grain sizes

УВЕЛИЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЗАПИСИ ФОТОНАВЕДЕННОГО ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ В БЕНЗАЛЬДЕГИДНЫХ ПОЛИМЕРАХ

В.В. Могильный, А.И. Станкевич, А.В. Трофимова

Белорусский государственный университет, кафедра физической оптики
пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь, тел. +375 17 2095511, mogilny@bsu.by

Рассмотрены кинетики фотонаведенного двулучепреломления в полимерах бензальдегидного типа при различных температурах записи и установлено ее оптимальное значение. Обнаружен рост достигаемой величины фотоанизотропии при наличии электронодонорного заместителя в бензальдегидном фрагменте.

Введение

Фотонаведенное двулучепреломление в полимерных материалах возникает в результате фотохимических реакций при облучении слоев линейно-поляризованным светом, однако в большинстве случаев оно недостаточно фото- и термоустойчиво. В работах [1,2] было показано, что устойчивое двулучепреломление может быть записано в слоях полимеров, содержащих бензальдегидные группы. Механизм наведения анизотропии в материалах подобного типа основан на реакции фотовосстановления, образующей сшивки между макромолекулами. Наведенное при этом двулучепреломление положительно, поскольку сшивки обладают значительно большей анизотропией поляризуемости по сравнению с исходными бензальдегидными звеньями [3]. Термоустойчивость записанной в материале анизотропии обеспечивается отсутствием вращательной подвижности сшивок [2]. Однако для бензальдегидсодержащих полимеров (БП) при обычных условиях величина двулучепреломления невелика ($\sim 10^{-4}$) и задача ее увеличения является актуальной. В работе [4] было изучено влияние кислорода воздуха на процесс формирования анизотропии в БП и установлено, что для слоев толщиной до 20 мкм он оказывает заметное ингибирующее воздействие. В то же время оценки, выполненные по результатам приведенного в работе [5] теоретического моделирования, показывают, что наиболее эффективно запись двулучепреломления осуществляется в слоях толщиной 10÷20 мкм. В работе [2] было рассмотрено постэкспозиционное поведение кинетик фотонаведенной анизотропии в БП при различных температурах и выявлено, что наблюдаемое темновое усиление двулучепреломления связано с вращательной релаксацией непрореагировавших бензальдегидных звеньев цепи. При записи анизотропии подвижность фоточувствительных групп также может оказывать положительное влияние, восполняя убыль молекул с ориентацией вдоль светового вектора. Тем самым повышается вероятность поглощения ими поляризованного активирующего излучения и степень упорядоченности образующихся сшивок. Очевидно, что на степень упорядоченности фотопродуктов влияет и поляризация полос поглощения фоточувствительного материала. Поскольку осцилляторы полос поглощения БП имеют существенно отличные друг от друга направления [6], это может создать зависимость величины наведенной анизотропии от спектрального состава активирующего излучения.

В связи с этим целью настоящей работы является оптимизация температуры и спектрального состава при записи фотонаведенного двулучепреломления в слоях БП.

Эксперимент

Экспериментальные образцы представляли собой полимерные слои на кварцевых подложках, нанесенные методом полива раствора полимера с последующей сушкой. Химическая структура исследуемых полимеров БП 1 и БП 2 представлена на рис. 1.

Экспонирование образцов, помещенных в ва-

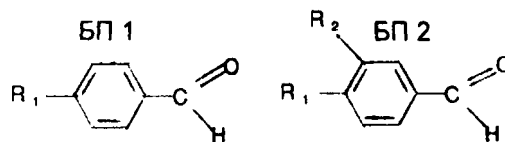


Рис. 1. Химическая структура полимеров:
R₁ – макромолекула полимерной цепи,
R₂ – электронодонорный заместитель.

кумулируемую камеру, осуществляли линейно-поляризованным излучением ртутной лампы ДРШ-250. Поляризация при этом обеспечивалась стопой кварцевых пластинок, установленных под углом Брюстера. Вариация степени поляризации осуществлялась путем использования в стопе различного числа пластинок [7]:

$$\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = \sqrt{\left(\frac{2 \cdot n}{1 + n^2}\right)^{4m}} \quad (1)$$

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}$$

где I_{\parallel} и I_{\perp} – интенсивности составляющих излучения с параллельной и перпендикулярной ориентацией светового вектора, n – показатель преломления кварца, m – число пластинок в стопе, P – степень поляризации.

Измерение двулучепреломления Δn проводили во время записи зондированием образца в скрещенных поляризаторах лазерным пучком ($\lambda = 650$ нм) [3]. Абсолютное значение наводимого двулучепреломления рассчитывали по формуле:

$$\Delta n = \frac{\lambda}{2\pi \cdot z} \arcsin \sqrt{\frac{I_{out}}{I_{in}}} \quad (2)$$

где I_{in} и I_{out} – интенсивность зондирующего пучка перед образцом и на фотоприемнике, соответственно, z – толщина слоя.

Спектры оптического поглощения образцов регистрировали на спектрофотометре «SPERCORD M-40», спектр испускания ртутной лампы ДРШ-250 был получен с помощью анализатора спектрального состава излучения.

Результаты и обсуждение

Для определения оптимальной температуры записи двулучепреломления было проведено экспонирование экспериментальных образцов при температурах 18–75°C. С увеличением температуры максимальные δn растут вплоть до оптимального значения температуры ($\approx 55^\circ\text{C}$), а затем начинают падать (рис. 2).

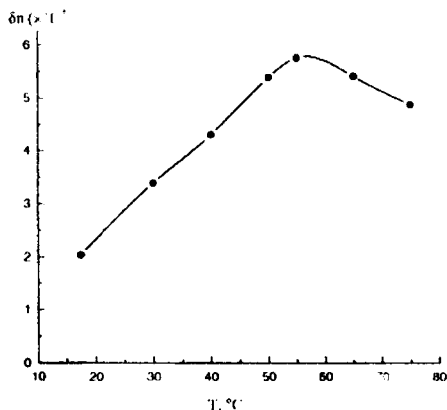


Рис. 2 Зависимость максимальной величины двулучепреломления от температуры записи

Наблюдаемый эффект температурного роста δn может быть объяснен, исходя из представлений о хаотизации ансамбля непрореагировавших бензальдегидных групп [2], усиливающейся с температурой. Повышение температуры не оказывает существенного влияния на ориентацию образующихся анизотропных сшивок, жестко связанных с макромолекулами. В то же время не вступившие в фотореакцию бензальдегидные группы обладают относительной свободой вращения, которое интенсифицируется в условиях повышенных температур. В работе [1] моделирование записи двулучепреломления в предположении «быстрого» вращения бензальдегидных групп привело к выводу о почти двукратном росте фотоанизотропии в этих условиях. Как видно из экспериментальных результатов (рис. 2) повышение температуры вызывает заметно большее увеличение δn . Другим фактором, вызывающим возрастание δn с температурой может быть рост эффективности образования анизотропного фотопродукта. Согласно [3], при комнатной температуре положительное двулучепреломление возникает благодаря фотопревращениям димеризованных бензальдегидных групп. Наиболее вероятный тип такого фотопревращения — это фотовосстановление одной бензальдегидной группы путем дегидрирования второй. Вполне вероятно температурная активация этой фотореакции за счет увеличения подвижности альдегидных групп. В то же время согласно [3] побочной по отношению к процессу образования положительного двулучепреломления является фотовосстанов-

ление бензальдегидных групп при отрыве водорода от других фрагментов макромолекулы, содержащих С-Н связи. Более того, эта реакция при комнатной температуре создает отрицательное двулучепреломление, конкурирующее с положительным и уменьшающее его величину. С развитием такого отрицательного вклада в двулучепреломление можно связать падение максимального δn при температурах выше оптимальной. Естественно, что значения δn , достигаемые при оптимальной температуре, существенно зависят от степени поляризации активизирующего излучения. На рис. 3 приведены характерные примеры кинетик фотонаведенного двулучепреломления при различной степени поляризации. Рост P , очевидно, повышает степень фотоселекции и, тем самым, улучшает упорядоченность создающих положительную фотоанизотропию фотопро-

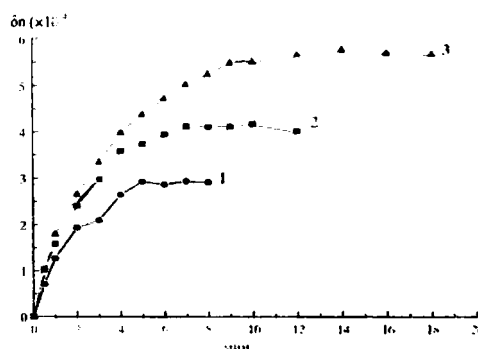


Рис. 3. Кинетика фотонаведенного двулучепреломления при степени поляризации активизирующего излучения 38 (1), 66 (2) и 84 (3) %.

дуктов.

На эффективность фотоселекции при возбуждении бензальдегидных групп линейно-поляризованным излучением также влияет взаимная ориентация осцилляторов поглощения и образующихся фотопродуктов. На рис. 4 представлены спектры испускания ртутной лампы и спектры поглощения БП (кривые 1, 2). Как известно [6], спектр электронного поглощения бензальдегидных фрагментов, характеризуется тремя основными полосами. Интенсивная π - π^* полоса ($\nu_{\max} \leq 41500 \text{ см}^{-1}$, $\epsilon_{\max} \sim 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) — результат взаимодействия карбонильной группы бензальдегидного фрагмента с орбиталями бензольного кольца, при котором происходит внутримолекулярный перенос заряда (ВПЗ) от бензольного кольца к карбонильной группе. Полоса средней интенсивности ($\nu_{\max} \approx 36000 \text{ см}^{-1}$, $\epsilon_{\max} \sim 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) является полосой бензольного поглощения. Поскольку полоса ВПЗ и полоса бензольного поглощения перекрываются друг с другом, последняя проявляется в виде перегибов. Третья, малоинтенсивная π - π^* полоса ($\epsilon_{\max} \sim 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) расположена вблизи 30000 см^{-1} . Направления поляризации полос ВПЗ и π - π^* совпадают друг с другом и ориентированы примерно вдоль длинной оси молекулы, в то время как бензольная полоса поляризована вдоль ее короткой оси [6].

Как показывает сопоставление спектров поглощения БП 1 и испускания лампы (рис.4), линии возбуждения в области $\nu = 33500 \div 36000 \text{ см}^{-1}$ приходятся на полосу бензольного поглощения, а наиболее интенсивные линии ($\nu = 31000 \div 33000 \text{ см}^{-1}$) поглощаются слабой пгг полосой. Возбуждение бензальдегидных групп в области бензольной полосы может оказаться неэффективным для записи положительного δn , поскольку осциллятор этой полосы перпендикулярен длинной оси бензальдегидной группы, а значит и оси анизотропии поляризуемости основного фотопродукта [3].

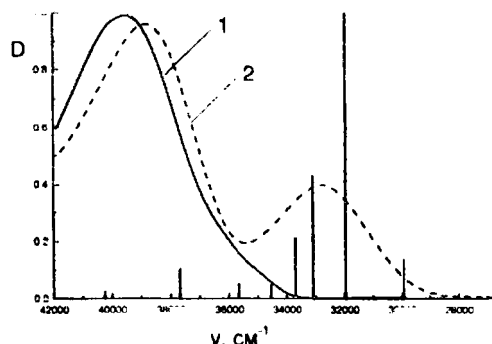


Рис.4 Спектр испускания лампы и спектры поглощения БП 1 (1) и БП 2 (2)

С целью преодолеть эти недостатки был синтезирован полимер БП 2, бензальдегидные фрагменты которого содержат в бензольном кольце электронодонорный заместитель R_2 (рис.1). В спектре электронного поглощения наличие заместителя такого типа приводит к появлению достаточно интенсивной полосы в области 32000 см^{-1} . Согласно [8] это полоса ВПЗ от заместителя R_2 к карбонильной группе. Можно ожидать, что направление осциллятора этой полосы близко к длинной оси бензальдегидного фрагмента, и рассчитывать на достижение большей величины фотонаведенного двулучепреломления. Максимальное значение двулучепреломления в слоях БП 2, действительно, превосходит δn для БП 1 (рис. 5). Кроме того, при экспонировании слоя излучением с меньшим вкладом коротковолновой составляющей (использовался фильтр БС-5) анизотропия достигает величины $\sim 9 \cdot 10^{-4}$ (рис.5, кривая 3), что к настоящему времени является максимальным значением δn для полимеров бензальдегидного типа.

Достигнутое увеличение δn может быть обусловлено несколькими причинами. Прежде всего, поглощение бензальдегидными фрагментами интенсивных линий в области $\nu = 31000 \div 33000 \text{ см}^{-1}$ снижает «отрицательное» влияние бензольной полосы поглощения. Дополнительный рост

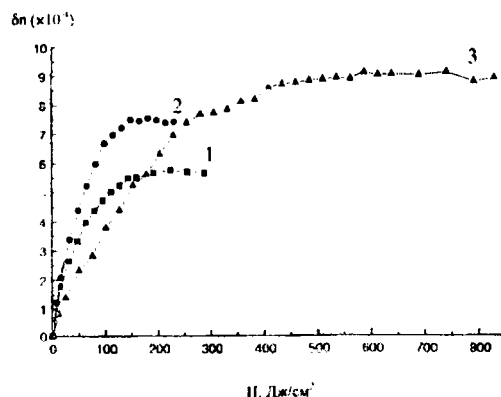


Рис. 5 Кинетика фотонаведенного двулучепреломления в слоях БП 1 (1) и БП 2 (2,3) при экспонировании полным потоком излучения лампы (1,2) и обрезанным фильтром (3)

δn при использовании фильтра БС-5 может происходить за счет удаления из спектра активирующего излучения коротковолновой компоненты, которая вызывает дальнейшее превращение основного фотопродукта. Не исключено также влияние вращательной хаотизации непрореагировавших бензальдегидных фрагментов, которое становится ощутимее с уменьшением скорости записи в присутствии светофильтра.

Заключение.

В результате проведенных исследований была установлена оптимальная температура записи двулучепреломления в БП, предложена возможность повышения фоточувствительности БП путем введения электронодонорного заместителя в бензальдегидную группу и обнаружен рост максимальной величины фотоанизотропии при записи активирующим излучением с $\nu < 34000 \text{ см}^{-1}$.

Список литературы.

1. Могильный В.В., Станкевич А.И. // Взаимод. излучений с твердым телом: Материалы.V Международной конференции. - Мн., 2003. - Ч.1. - С.179.
2. Могильный В.В., Трофимова А.В. // Известия РАН. Серия физическая. - 2008. - т.72, №12. - С. 1749.
3. Трофимова А.В., Могильный В.В. // Вестник БГУ. - 2008. - Сер.1. - С. 18.
4. Фролова А.И., Могильный В.В. // Взаимод. излучений с твердым телом: Материалы.VII Международной конференции. - Мн., 2007. - Ч.1. - С.205.
5. Могильный В.В., Трофимова А.В., Станкевич А.И. // Взаимод. излучений с твердым телом: Материалы.VI Международной конференции. - Мн., 2005. - Ч.1. - С.246.
6. Ridley J., Zerner M. // Journal of Molecular Spectroscopy. - 1979. - V. 76. - P. 73
7. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. - Москва, 1973. - 720 с.
8. Луцкий А.Е. // Оптика и спектроскопия. - 1973. - т.34, вып. 6. - С.1079.

AMPLIFICATION OF EFFICIENCY OF THE PHOTOINDUCED BIREFRINGENCE RECORDING IN BENZALDEHYDE POLYMERS

Uladzimir Mahilny, Aliaksandr Stankevich, Alexandra Trofimova

Belarusian State University, physical optics department, Nesavisimosti av., 4, Minsk, 220030, Belarus, Phone: +375-17-209-55-11, mogilny@bsu.by

Kinetics of photoinduced birefringence in benzaldehyde polymers at different recording temperatures is considered. The optimal temperature value is established. The growth of photoanisotropy in the presence of electron-donor substitute in benzaldehyde unit is revealed.

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ СВОЙСТВ ЛОПАТОК ТУРБИНЫ ГТД ИЗ СПЛАВА ЖС26НК С ЖАРОСТОЙКИМ ПОКРЫТИЕМ NiCrAlY

А.С. Новиков¹⁾, А.Г. Пайкин¹⁾, В.А. Шулов¹⁾, О.А. Быценко¹⁾, Д.А. Теряев¹⁾, А.Д. Теряев¹⁾,
В.И. Энгелько²⁾, 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 (СИЭП) на кинетику абляции поверхностных слоев защитного покрытия NiCrAlY на лопатках и образцах из сплава ЖС26НК. Показано, что сильноточный импульсный электронный пучок микросекундной длительности является высокоэффективным инструментом для ремонта лопаток турбины из жаропрочных никелевых сплавов с жаростойкими покрытиями. Применение СИЭП позволяет удалять за один импульс поврежденные при эксплуатации поверхностные слои толщиной от 5 мкм до 10 мкм за импульс при плотности энергии 50-55 Дж/см².

Введение

Проведение ремонта лопаток турбины газотурбинных двигателей позволяет более чем на 50 % повысить ресурс эксплуатации изделия при значительной экономии дорогостоящих материалов и средств на изготовление новых лопаток [1]. В то же время фундаментальных исследований, посвященных разработке высокоинтенсивных технологических процессов ремонта деталей машин за последние пятнадцать лет, было проведено не достаточно. В работах [2, 3] и [4, 5] было предложено для удаления нагара, поврежденных и окисленных поверхностных слоев лопаток компрессора ГТД использовать сильноточные импульсные электронные пучки. Авторами этих публикаций были разработаны технологические процессы ремонта лопаток 3 и 7 ступеней ротора КВД из титанового сплава BT9 и стали ЭП866ш, включающий операцию обработки СИЭП. В этой связи целью настоящей работы является изучение технологических основ ремонта лопаток турбины из никелевого сплава ЖС26НК с покрытием СДП-2 с применением сильноточного импульсного электронного пучка, формируемого в ускорителях «GESA-1» и «GESA-2».

Материалы, оборудование и методики исследования

В качестве объектов исследования использовались лопатки турбины двигателя РД-33 и образцы из сплава ЖС26НК (Ni; 1,0-Ti; 5,6 – Cr; 6,2-Al; 1,4-Mo; 10,0-Co; 1,2-V; 1,4-N; 12,5-W; 0,18-C; <0,1-O, N;<0,02-H; <0,015-B, термообработка: отжиг при 1250 °С в вакууме в течение 3 час, охлаждение со скоростью 50-60 град/мин, стабилизирующий отжиг при 1000 °С в вакууме в течение 2 час) с 60 микронным покрытием СДП-2 (основа-Ni; 18-22-Cr, 11-13,5-Al, 0,3-0,6-Y), нанесенным на установку МАП-1 по методике ВИАМ [6]. Часть лопаток до облучения разрезалась на электроэрозионном станке и исследовалась методами: электронной эмиссии, сканирующей электронной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и

оптической металлографии в поляризованном свете. Кроме этого измерялись микротвердость (H_v) и шероховатость (R_a). Обработка лопаток СИЭП проводилась на ускорителе «GESA-2» (энергия электронов - 115-150 кэВ; длительность импульса - 30-60 мкс; плотность энергии в пучке - 40-88 Дж/см²; площадь поперечного сечения пучка - 30-80 см²; неоднородность плотности по сечению пучка - 5%). Лопатки после облучения также разрезались, а из полученных образцов-свидетелей изготавливались поперечные шлифы, в результате чего определялся удельный унос вещества в зависимости от плотности энергии и числа импульсов. Кроме того, поверхность мишени исследовалась методами ЭЭЭ, СЭМ, РСА и ОМ для определения толщины удаленных за импульс слоев, перекристаллизованной и модифицированной областей мишени.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Некоторые результаты исследования облученных лопаток представлены на рис. 1-4 и в таблице 1, из которых следует, что уже при плотностях энергии ($w \geq 60$ Дж/см²) на поверхности облучаемых деталей из сплава ЖС26НК начинают интенсивно протекать процессы удаления поверхностных загрязнений и покрытия. Облучение же с большими значениями плотности энергии (рис. 1) приводит к полному удалению покрытия СДП-2 за 10 импульсов, однако микрорельеф формируемой поверхности в этом случае имеет волнистый характер и для его выглаживания необходимо проводить повторное облучение в режиме плавления. Несомненный практический интерес, как и в работах [2-5] представляет собой явление абляции – релаксационный взрывоэмиссионный процесс образования неравновесной пароплазменной фазы, содержащей капельную фракцию. Реализация этого процесса открывает широкие возможности для ремонта дорогостоящих компонентов ГТД, обеспечивая высокоинтенсивное удаление поврежденных при эксплуата-

ции поверхностных слоев и покрытий. На рис. 1 приведены результаты исследования кинетики абляции с поверхности лопаток 1 ступени ТВД двигателя РД-33 с покрытием СДП-2 (для сравнения на рис. 4 приведена кинетическая кривая для сплава ВТ9 с покрытием из нитрида циркония). Поскольку поверхность после протекания процесса абляции содержит большое число кратеров и имеет волнистый микрорельеф, необходимо проводить финишную электронно-лучевую обработку при более низких плотностях энергии для снижения шероховатости поверхности на ускорителе «GESA-1». После электронно-лучевого удаления выработавшего ресурс покрытия и поверхностного выглаживания поверхности лопатки, должна быть проведена финишная термообработка для снятия остаточных растягивающих напряжений и стабилизации структурно-фазового состояния и нанесения нового покрытия. В качестве примера в заключении приведен электронно-лучевой технологический процесс ремонта поверхности лопаток 1 ступени ТВД РД33. Один из важнейших вопросов, который возникает при реализации технологического процесса ремонта лопаток ТВД, как добиться неадекватного уноса материала с различных участков поверхности лопатки? Действительно, после эксплуатации толщины оставшегося покрытия и окисленных слоев сильно различаются в разных участках поверхности лопатки, поэтому при облучении одинаковым числом импульсов частично будет удаляться и собственно жаропрочный сплав. Однако этот вопрос решается простым подбором плотности энергии в импульсе, которая должна обеспечить эффективный унос материала покрытия, в то время как материал лопатки при этих значениях еще не подвержен абляции. Последнего добиться достаточно легко, так как жаропрочный сплав содержит незначительное число пор и большее содержание тугоплавких элементов, по сравнению с покрытием СДП-2. В этой связи становится очевидным, что величины плотностей энергии, при которых интенсивно протекает абляция материала покрытия СДП-2 и жаропрочного никелевого сплава, будут сильно различаться. На рис. 2 и 3 иллюстрируются результаты удаления 60-микронного покрытия СДП-2 электронным пучком на ускорителе «GESA-2» с поверхности специально приготовленных монокристаллических образцов из сплава ЖС26НК. Энергия электронов при облучении составляла 125 кэВ, а длительность импульса менялась с повышением плотности энергии от 30 мкс (40 Дж/см²) до 80 мкс (70 Дж/см²). Разработанный технологический процесс ремонта деталей из жаропрочных никелевых сплавов был апробирован на цилиндрических усталостных образцах из монокристаллического сплава ЖС26НК. На их поверхность по технологии ММП имени В.В. Чернышева было нанесено покрытие СДП-2 толщиной 60 мкм. После этого покрытие удалялось, согласно технологическому процессу, описанному в заключении, и наносилось новое покрытие. Полученная таким образом партия образцов испытывалась на усталость при 975 °С и частоте нагружения 3000 Гц на воздухе. Результаты испытаний представлены на рис. 4.

Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследования кинетики абляции с поверхности никелевых сплавов, а также с данными, полученными Ю.Д. Ягодкиным при использовании низкоэнергетического ускорителя, разработанного и изготовленного в Институте сильноточной электроники РАН [6].

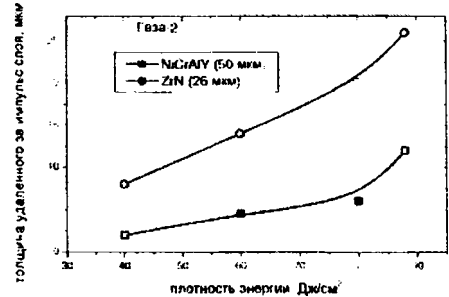


Рис. 1. Микроструктура в поверхностном слое серийных лопаток из сплава ЖС26НК с NiCrAlY вакуумно-плазменным покрытием.

Таблица 1. Влияние плотности энергии в импульсе w и числа импульсов n на шероховатость поверхности, экзотермическую эмиссию, остаточные напряжения и микротвердость NiCrAlY вакуумно-плазменного покрытия, осажденного на поверхности образцов из жаропрочных сплавов ЖС6У и ЖС26НК.

w , Дж/см ²	n , имп	R_a , мкм, ± 0.05	$I_{\text{ср}}$, имп/с	σ , МПа ± 50	$H_{\text{тв}}$, ед. HV, $p=2$ Н
	-	2.12	240 \pm 60	-170	420-490
22-26	5	1.14	390 \pm 90	+120	440-520
22-26	10	1.03	420 \pm 40	+130	460-510
42-45	5	0.36	610 \pm 30	-60	480-490
42-45	10	0.32	620 \pm 20	-70	470-480
50-55	5	0.99	720 \pm 80	-90	390-530
50-55	10	1.12	740 \pm 70	-100	380-520

Заключение

Показано, что сильноточный импульсный электронный пучок микросекундной длительности является высокоэффективным инструментом для контроля адгезии покрытий к подложке и для ремонта лопаток турбины из жаропрочных никелевых сплавов с жаростойкими покрытиями. Применение СИЭП позволяет удалять за один импульс поврежденные при эксплуатации поверхностные слои толщиной от 5 мкм до 10 мкм за импульс при плотности энергии 50-55 Дж/см². Экспериментально доказано, что после электронно-лучевого удаления с поверхности лопаток 1 ступени ТВД РД33 поврежденного во время эксплуатации покрытия СДП-2 основные свойства лопаток ухудшаются (возрастает шероховатость поверхности, снижается предел выносливости, формируются остаточные растягивающие напряжения). Для достижения уровня эксплуатацион-

ных свойств исходных лопаток, необходимо осуществлять технологический процесс ремонта лопаток в несколько операций: 005 – удаление покрытия; 010 - выглаживание микрорельефа; 015 - контроль состояния поверхности; 020 – финишная термообработка для



Рис. 2. Микроструктура в поверхностном слое образца с 60-микронным покрытием СДП-2 после его частичного удаления при $w=40$ Дж/см² десятью импульсами.



Рис. 3. Микроструктура в поверхностном слое образца с 60-микронным покрытием СДП-2 после его полного удаления при $w=55$ Дж/см² десятью импульсами; снятия остаточных растягивающих напряжений; 025 – нанесение нового покрытия

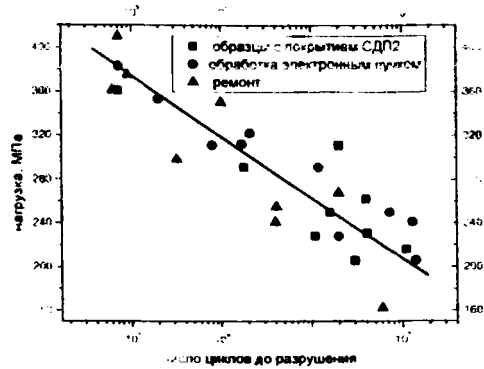


Рис. 4. Результаты усталостных испытаний цилиндрических образцов из сплава ЖС26НК с покрытием СДП-2

Список литературы

1. Сулима А. М., Шулов В. А., Ягодкин Ю. Д. Поверхностный слой и эксплуатационные свойства деталей машин. - М.: Машиностроение. - 1988. - 240 с.
2. Пайкин А.Г., Львов А.Ф., Шулов В.А. и др. // ж. Проблемы машиностроения и автоматизации – 2003 - №3. - с. 41-49.
3. Белов А.Б., Крайников А.В., Львов А.Ф., и др. // ж. Двигатель - №1. - 2006. - с. 6-8.
4. Белов А.Б., Крайников А.В., Львов А.Ф., Пайкин А.Г., Шулов В.А., Ремнев Г.Е., Энгелько В.И., Ткаченко К.И. // ж. Двигатель, №2. - 2006. - с. 8-11.
5. Пайкин А.Г., Львов А.Ф., Шулов В.А. и др. // ж. Проблемы машиностроения и автоматизации. – 2003. - №3. - с. 41-49.
6. Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей (сплавы, технология, покрытия). - М.: МИСиС, 2001. 632 с.
7. Ягодкин Ю.Д. Диссертация на соискание уч. ст. д.т.н. – МАИ. – 1995. - 248 с.

TECHNOLOGICAL PROCESS DEVELOPMENT OF PROPERTY RECOVERY OF GAS TURBINE ENGINE BLADES FROM GhS26NK ALLOY WITH NiCrAlY RESISTANT COATING WITH INTENSE PULSED ELECTRON BEAMS

A.S. Novikov¹⁾, A. G. Paykin¹⁾, V. A. Shulov¹⁾, O. A. Bytsenko¹⁾, D. A. Teryaev¹⁾, A. D. Teryaev¹⁾,
V. I. Engeiko²⁾, K.I. Tkachenko²⁾

¹⁾Chernyshev Machine Building Enterprise, 7 Vishnevaya Street, A-80, GSP-3, Moscow 123362, Russia,
Tel.: (495) 4914988, Fax: (495) 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 to the effect of irradiating conditions with intense pulsed electron beams on ablation kinetics of the surface layer of gas turbine engine blades from GhS26NK with NiCrAlY resistant coating. It is shown that intense pulsed electron beam of microsecond duration is high effective instrument for repair of turbine blades from refractory nickel alloys with resistant coatings. Application of intense pulsed electron beam allows one to ablate per a pulse the surface layers fractured during operation with thickness of 5-10 μm , if the energy density is equal to 50-55 J/cm².

ПРИМЕНЕНИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ РАДИАЦИОННОГО МОНИТОРИНГА

В.И. Попечиц

Научно-исследовательское учреждение "Институт прикладных физических проблем им. А.Н.Севченко" Белгосуниверситета. 220108, г. Минск, ул. Курчатова, 7; тел. 212-50-00; e-mail: papechyts@bsu.by

Исследовано влияние гамма-облучения на спектральные свойства ряда трехкомпонентных растворов красителей. Показано, что некоторые из исследованных растворов могут использоваться в качестве детекторов дозы и мощности дозы гамма-излучения, например, при радиационном мониторинге территорий и промышленных объектов.

Введение

В результате крупномасштабной аварии на Чернобыльской АЭС природная и техногенная среда на больших территориях подверглась радиационному загрязнению. Поэтому вопросы радиэкологического мониторинга окружающей среды приобрели особую актуальность [1].

Растворы органических красителей и пигментов в органических и неорганических растворителях имеют интенсивные полосы поглощения в видимой области спектра и поэтому являются удобными объектами для исследования воздействия рентгеновского и гамма излучения [2, 3].

При воздействии ионизирующего излучения на раствор органического красителя или пигмента происходит необратимое обесцвечивание (уменьшение интенсивности длинноволновой полосы спектра поглощения) раствора. Форма полосы при этом, как правило, не изменяется.

Проведенные исследования показали, что необратимая радиационная деструкция красителей в растворах происходит в результате окисления органических красителей кислородсодержащими радикалами и ион-радикалами, образующимися при радиоллизе растворителей (OH^\cdot , HO_2^\cdot , и др.). Радиационное обесцвечивание растворов красителей (уменьшение концентрации исходного красителя в растворе при увеличении времени гамма-облучения раствора) происходит по экспоненциальному закону. Скорость радиационной деструкции красителя в растворе зависит как от химической природы красителя, так и от природы и физико-химических свойств растворителя. Наименьшая радиационная стойкость красителей наблюдается в водных растворах, наибольшая – в растворителях, молекулы которых не содержат атомов кислорода (например, в диметилпамине и диэтиламине) и в твердых растворах (например, в полимерных пленках) [2 – 4].

Следовательно, по уменьшению со временем интенсивности длинноволновой полосы поглощения раствора красителя под действием гамма излучения, можно определить величину радиационной дозы. Таким образом, раствор органического красителя может служить детектором радиационной дозы и использоваться для радиационного мониторинга окружающей среды [3 – 5]. Например, водные растворы красителей могут успешно использоваться для визуального определения радиационной дозы в диапазоне 30 – 5000 Гр, а окрашенные красителями полимерные пленки – 3000 – 400000 Гр.

Детекторы на основе жидких и твердых растворов красителей удобны в использовании, имеют низкую стоимость, не требуют источников питания. Однако, при проведении точных (с точностью, например, до 3 – 5 %) измерений радиационной дозы с помощью раствора красителя необходимо на спектрофотометре записывать длинноволновую полосу спектра поглощения облученного раствора. Визуально по обесцвечиванию раствора можно судить о величине интегральной радиационной дозы воздействующей на раствор с невысокой точностью ~ 15% [4, 5].

Чтобы увеличить точность визуального определения радиационной дозы и мощности дозы, следует использовать трехкомпонентный раствор красителей, состоящий из растворителя и двух красителей, поглощающих в различных спектральных участках видимой области спектра (например, один из красителей поглощает в синей, другой – в красной области спектра) и обладающих различной радиационной стойкостью. Такой раствор будет изменять цвет, приближаясь к цвету раствора наиболее радиационно-стойкого красителя. При этом выбранные красители в применении растворителя (вода, спирты и т. д.) не должны химически взаимодействовать друг с другом и с продуктами радиационной деструкции красителей.

Основная часть

В данной работе с помощью спектральных методов исследовано влияние гамма-излучения на спектральные свойства водных трехкомпонентных растворов (растворитель + два красителя) следующих красителей: кислотный ярко-голубой 3, кислотный зеленый антрахиноновый H2C, метиленовый голубой, бриллиантовый зеленый, малахитовый зеленый и др. (данные красители поглощают в желто-красной области видимого спектра), Na-флуоресцеин, конго красный, кислотный алый, кислотный желтый светопрозрачный, родамин 6Ж, родамин С, триафлавин, фуксин, зозин и др. (данные красители поглощают в сине-голубой области видимого спектра). Оптическая плотность в максимуме длинноволновых полос поглощения свежеприготовленных трехкомпонентных растворов составляла 2,2 – 2,5.

Растворы красителей облучались на гамма-установке "МРХУ-25М", в которой в качестве источника гамма излучения используется ^{60}Co . Мощность дозы облучения составляла 0,6 Гр/с. На спектрофотометре PV 1251 "Solar" перед об-

лучением, непосредственно после облучения и через определенное время после облучения записывались спектры поглощения растворов.

Некоторые водные растворы пар красителей оказались непригодными для радиационных исследований, так как красители химически взаимодействовали в растворе между собой (образовывался осадок в виде хлопьев и раствор обесцвечивался). Например, водный раствор конго красный + метиленовый голубой. Некоторые красители в водном растворе имели близкие значения радиационных доз, необходимых для их полубесцвечивания, и поэтому трехкомпонентные водные растворы этих пар красителей не дают преимуществ в точности визуального определения радиационной дозы по сравнению с двухкомпонентными растворами. Эти растворы при облучении просто обесцвечивались, не изменяя цвета. Например, Na-флуоресцеин + кислотный ярко-голубой 3, родамин С + малахитовый зеленый, триафлавин + бриллиантовый зеленый, родамин 6Ж + бриллиантовый зеленый.

При использовании растворов красителей в качестве детекторов радиационной дозы и мощности дозы (особенно для проведения радиационного мониторинга окружающей среды) важно, чтобы эти растворы обладали достаточно низким фэдингом. Для определения фэдинга водных растворов пар красителей были проведены исследования зависимости интенсивностей спектров поглощения наполовину обесцвеченных растворов (по красителю, поглощающему в длинноволновой области видимого спектра) от времени хранения раствора в темноте (см. рис. 1)

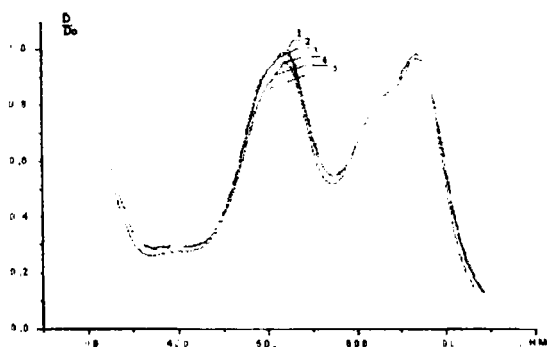


Рис. 1. Длинноволновые полосы спектра поглощения водного раствора кислотный алый + метиленовый голубой, облученного 15 минут в зависимости от времени хранения раствора в темноте. 1 – раствор непосредственно после гамма-облучения, через: 2 – 10, 3 – 35, 4 – 50, 5 – 60 суток после гамма-облучения.

Наименьшим фэдингом обладали водные растворы следующих пар красителей: кислотный алый + метиленовый голубой, родамин 6Ж + кислотный ярко-голубой 3, родамин С + бриллиантовый зеленый, Na-флуоресцеин + метиленовый голубой, и др. В водных растворах этих пар красителей также не наблюдалось химического взаимодействия красителей между собой и с продуктами радиационной деструкции красителей, поэтому они могут успешно использоваться для визуального определения радиационной дозы в диапазоне 30 – 5000 Гр.

Закключение

Проведенные исследования радиационной стойкости трехкомпонентных водных растворов красителей показали, что некоторые из исследованных растворов перспективны для использования в качестве детекторов интегральной радиационной дозы и усредненной мощности дозы. По визуально определяемому (на основе сравнения с предварительно построенной градуировочной цветовой шкалой) изменению цвета трехкомпонентного раствора красителей можно судить о величине интегральной радиационной дозы воздействовавшей на раствор. Точность такого визуального определения радиационной дозы составляет 8 – 10%. Детекторы интегральной радиационной дозы и усредненной мощности дозы на основе трехкомпонентных растворов красителей очень дешевы, просты и удобны в использовании. Чтобы устранить деструкцию красителей под воздействием видимого и ультрафиолетового света, стеклянный сосуд с раствором следует обернуть черной бумагой или поместить в непрозрачный пластмассовый пакет.

Список литературы:

1. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы. – М.: Наука, 1985. – 375 с.
2. Попечиц В.И. // Журнал прикладной спектроскопии. – 2003. – Т. 70, № 1. – С. 34 – 37.
3. Попечиц В.И. // Вестник БГУ. Серия 1. – 2008. – № 2. – С. 49.
4. Попечиц В.И. // Ресурс- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: Материалы Международной научно-технической конференции. В 2 ч. – Мн., 2008. – Ч. 2. – С. 108.
5. Попечиц В.И. // Сахаровские чтения 2009 года: экологические проблемы XXI века: Материалы 9 международной научной конференции. – Мн., 2009. – С. 228.

USING OF THREECOMPOUNDS DYES SOLUTIONS FOR RADIATION MONITORING

V.I. Papechits

A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Byelorussian State University. 220108, Minsk, Kurchatov st., 7; phone: 212-50-00; e-mail: papechits@bsu.by

The influence of gamma-radiation on spectral properties of some threecompounds dyes solutions has been investigated. It is shown, that some of investigated dyes solutions have low fading and can be used as detector of dose and detector of power dose of gamma-radiation for territories and industrial objects radiation monitoring.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ И ПРОИЗВОДНЫХ ПЕРИЛЕНА МЕТОДАМИ ФОТОАССИСТИРОВАННОЙ ЭЛЕКТРОСИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ КЕЛЬВИНА И СКАНИРУЮЩЕЙ ТУННЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А.Е. Почтенный¹⁾, И.П. Ильющонок¹⁾, А.Н. Лаппо¹⁾, Б. Штиллер²⁾

1) Белорусский государственный технологический университет, 220050 Минск, Беларусь

E-mail: pae@tut.by

2) Институт физики, Потсдамский университет, D-14469 Потсдам, Германия

E-mail: busti@rz.uni-potsdam.de

Тонкопленочные структуры на основе фталоцианина меди и производных перилена (диметилдиимида и диангидрида перилентетракарбоновой кислоты) исследовались методами фотоассистированной зондовой силовой микроскопии Кельвина и сканирующей туннельной спектроскопии. Впервые показано, что фотоассистированная зондовая микроскопия Кельвина может использоваться для определения знака заряда носителей в органических полупроводниках. Используемыми методами установлено, что фталоцианин меди представляет собой органический полупроводник p-типа, а производные перилена – органические полупроводники n-типа.

Введение

Органические полупроводники на основе фталоцианинов и периленов являются перспективными материалами для таких элементов органической электроники, как газовые сенсоры, солнечные элементы и светоизлучающие диоды [1, 2]. Материалы на основе производных фталоцианина и перилена для данных устройств используются главным образом в виде тонкопленочных структур из последовательно нанесенных слоев исследуемых материалов. Изучение электрофизических свойств таких материалов, в частности, определение в этих материалах знака основных носителей заряда, актуально для выявления особенностей функционирования элементов органической электроники.

Метод Кельвина в электросиловой микроскопии (ЭСМ) используется для измерения контактной разности потенциалов между зондом и образцом. Целью данной работы является разработка метода фотоассистированной ЭСМ Кельвина, то есть метода ЭСМ Кельвина, дополненного тем, что в сканирующем электросиловом микроскопе исследуемый образец и зазор между кончиком проводящего зонда и поверхностью образца освещается внешним оптическим излучением; применение разработанного метода для определения знака заряда основных носителей в исследуемых материалах; а также измерение знака заряда основных носителей в этих же материалах методом сканирующей туннельной спектроскопии (СТС), базирующейся на использовании сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), с целью сопоставления результатов, полученных двумя независимыми методами.

Методика эксперимента

Пленки производных перилена N,N-диметилдиимида перилентетракарбоновой кислоты (DiMe-PTCDI), диангидрида 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты (PTCDA) и фталоцианина меди (CuPc) были получены в вакуумной камере универсального вакуумного поста ВУП-5 термическим распылением в вакууме 10^{-2} Па порошкооб-

разной мишени с последующим осаждением продуктов распыления на подложки из стекла с предварительно нанесенным слоем окисла индия и олова (ITO). Тонкопленочные структуры (гетероструктуры) были получены последовательным нанесением слоев органических компонентов на подложку из стекла с ITO. Были изготовлены однокомпонентные пленки PTCDA на проводящем покрытии ITO и гетероструктуры с чередованием двух органических слоев - ITO / CuPc / DiMe-PTCDI и ITO / CuPc / DiMe-PTCDI.

Исследования поверхности образцов проводилось на сканирующем зондовом микроскопе Solver PRO с использованием зонда, имеющего проводящее покрытие. Метод исследования основывался на двухпроходной методике [3, 4]. Для этого определялся рельеф поверхности образца с использованием прерывисто-контактного метода атомно-силовой микроскопии (АСМ). Затем зондовый датчик отводился от поверхности на одинаковое в каждой точке расстояние, исключаящее влияние сил межатомного взаимодействия, между зондом и образцом подавалось напряжение смещения и измерялось распределение поверхностного потенциала по поверхности образца. Метод Кельвина был дополнен системой освещения образца полупроводниковым диодом с длиной волны 523 нм для измерения распределения поверхностного потенциала в условиях фотовозбуждения.

СТС-измерения на сканирующем зондовом микроскопе TopoMetrix Explorer выполнялись с использованием механически заточенных игл из платино-иридиевой проволоки диаметром 0,2 мм. Для регистрации вольт-амперных характеристик (ВАХ) туннельного контакта в СТМ применялась следующая методика [3, 5]. Зонд СТМ подводился сканером к фиксированной точке поверхности образца, после чего обратная связь отключалась для сохранения величины туннельного зазора неизменной. К туннельному зазору прикладывалось линейно во времени изменяющееся напряжение и регистрировался туннельный ток.

Результаты и их обсуждение

Сканирование образца на электросиловом микроскопе происходит примерно в течение 2-3 мин, поэтому представляется возможным во время сканирования включать и выключать источники освещения образца. При этом на полученном изображении исследуемой поверхности можно наблюдать возникающие при освещении изменения. При использовании такой методики измерений получены ЭСМ-изображения поверхностного потенциала в условиях включения и выключения освещения гетероструктур ITO / DiMe-PTCDI / CuPc (см. рис. 1) и ITO / CuPc / DiMe-PTCDI полупроводниковым диодом. На ЭСМ-изображениях поверхностного потенциала появляются ступеньки, которые соответствуют увеличению или уменьшению поверхностного потенциала.

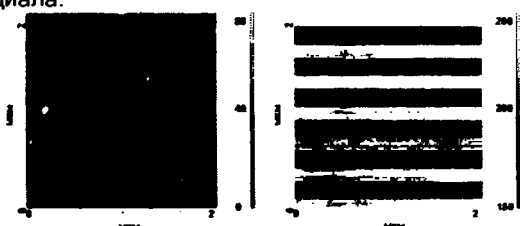


Рисунок 1 – АСМ-изображение (слева) и изображение поверхностного потенциала в условиях включения и выключения источника освещения гетероструктуры ITO / DiMe-PTCDI / CuPc (справа)

На рисунке 2 изображены профили поверхностного потенциала гетероструктур ITO / DiMe-PTCDI / CuPc и ITO / CuPc / DiMe-PTCDI в условиях фотовозбуждения при освещении полупроводниковым диодом. Установлено, что фотовозбуждение на длине волны 523 нм приводит к образованию выступов на изображении распределения поверхностного потенциала при включении/выключении источника освещения. При исследовании гетероструктуры ITO / CuPc / DiMe-PTCDI установлено, что включение диода приводит к увеличению поверхностного потенциала на величину приблизительно 40 мВ. Включение фотовозбуждения на длине волны 523 нм для гетероструктуры ITO / DiMe-PTCDI / CuPc вызывает уменьшение поверхностного потенциала на величину приблизительно 50 мВ.

Фталоцианин меди CuPc имеет максимум поглощения в видимой области спектра в окрестности 690 нм, а DiMe-PTCDI имеет максимум поглощения в видимой области спектра в окрестности 500 нм [6]. Например, при освещении гетероструктуры ITO / DiMe-PTCDI / CuPc поглощенные фотоны в слое DiMe-PTCDI генерируют неравновесные электрон-дырочные пары. *p*-область (CuPc) заполняется неосновными носителями, генерируемыми в *n*-области (слой DiMe-PTCDI). В результате *n*-слой приобретает дополнительный отрицательный заряд, а *p*-слой – положительный. Снижается первоначальная контактная разность потенциалов между *p*- и *n*-слоями, и в условиях прикладываемого напряжения смещения (на зонде отрицательный потенциал) поверхностный потенциал увеличивается. При той же полярности внешнего постоянного напряжения на поверхно-

сти CuPc потенциал уменьшается. Полученные результаты показывают, что основными носителями заряда в пленках CuPc являются дырки, а в пленках DiMe-PTCDI – электроны.

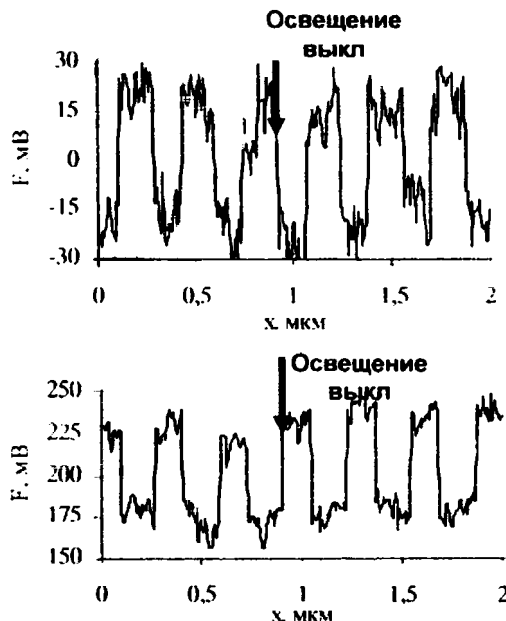


Рисунок 2 – Профили поверхностного потенциала структур ITO / DiMe-PTCDI / CuPc (вверху) и ITO / CuPc / DiMe-PTCDI (внизу) при включении и выключении внешнего освещения диодом

Метод ЭСМ Кельвина по изменению поверхностного потенциала при освещении гетероструктур на основе двух органических полупроводников с разным типом проводимости (*p*- и *n*-тип) позволяет определить взаимное расположение проводящих слоев в гетероструктуре, а, следовательно, определить знак носителей заряда в материалах слоев.

На рисунке 3 изображен профиль поверхностного потенциала пленки PTCDА на ITO, измеренный методом фотоассистированной ЭСМ Кельвина. При освещении пленки PTCDА светом с длиной волны 532 нм излучение поглощается слоем PTCDА, происходят переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости, что приводит к появлению неравновесных электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне.

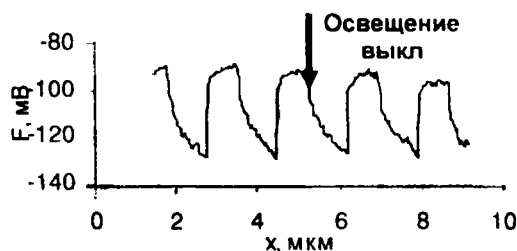


Рисунок 3 – Профиль поверхностного потенциала структуры ITO / PTCDА при включении и выключении внешнего освещения полупроводниковым диодом

Дырки из валентной зоны переходят в область ITO, так как для этого перехода нет потенциального барьера. В результате область ITO приобретает дополнительный положительный заряд, а

слой PTCDA – отрицательный, снижается контактная разность потенциалов между слоем ITO и PTCDA, и в условиях прикладываемого напряжения поверхностный потенциал увеличивается. Полученные результаты показывают, что основными носителями заряда в пленках PTCDA являются электроны.

На рисунке 4 приведены темновые локальные туннельные ВАХ однокомпонентных пленок CuPc и DiMe-PTCDI.

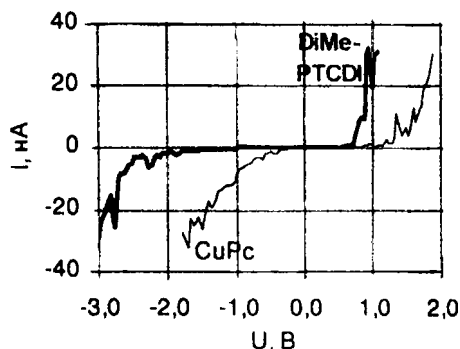


Рисунок 4 – Локальные темновые вольтамперные характеристики пленок CuPc (р-тип проводимости) и DiMe-PTCDI (n-тип проводимости)

Туннельные спектры позволяют определить положения краев зоны проводимости и валентной зоны относительно уровня Ферми, а, следовательно, определить тип проводимости материала. Наличие запрещенной зоны и примесных уровней в спектре полупроводниковых материалов делает ВАХ туннельного контакта металл-полупроводник резко асимметричной. Характер асимметрии ВАХ для CuPc и DiMe-PTCDI показывает, что CuPc – полупроводник р-типа с шириной запрещенной зоны 1,8 эВ, а DiMe-PTCDI – полупроводник n-типа с шириной запрещенной зоны 2,7 эВ, что согласуется как с данными фотоассистированной электросиловой микроскопии Кельвина, так и с

полученными на основе других экспериментальных методов литературными данными [7, 8].

Заключение

Методом фотоассистированной ЭСМ Кельвина при использовании внешнего излучения полупроводникового диода длиной волны 523 нм для пленочных структур на основе одного или двух слоев органических полупроводников установлено, что изменение поверхностного потенциала при освещении зависит от знака носителей заряда в исследуемых материалах. Показано, что основными носителями заряда в пленках фталоцианина меди являются дырки, а в пленках N,N-диметилдиимида перилентетракарбоновой кислоты и диангида 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты – электроны. Полученные методом фотоассистированной ЭСМ Кельвина данные согласуются с данными сканирующей туннельной спектроскопии. Таким образом, метод фотоассистированной электросиловой микроскопии Кельвина может использоваться для определения знака заряда основных носителей в органических полупроводниках.

Список литературы

1. Shaw J.M., Seidler P.F. // IBM J. Res. & Dev. – 2001. – Vol. 45, № 1. – P. 3–9.
2. Pandey A.K., Unni K.N.N., Nunzi J.-M. // Thin Solid Films. – 2006. – 511-512. – P. 529-532.
3. Миронов В.И. Основы сканирующей зондовой микроскопии. – Нижний Новгород, 2004. – 114 с.
4. Nonnenmacher M., O'Boyle M.P., Wikramasinghe H.K. // Appl. Phys. Lett. – 1991. – 58 (25). – с. 2921–2923.
5. Simons J.G. // J. Appl. Phys. – 1963. – 34. – с. 2581.
6. Pochtenny A.E. // Scanning Probe Microscopy 2004. – N. Novgorod, 2004. – P. 151–153.
7. Li Yan // Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 79. – P. 4148–4150.
8. Gavril G. N. // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 85. – P. 4657–4659.

INVESTIGATION OF THE THIN-FILM STRUCTURES OF COPPER PHTHALOCYANINE AND PERYLENE DERIVATIVES BY PHOTOASSISTED KELVIN PROBE FORCE MICROSCOPY AND SCANNING TUNNELING SPECTROSCOPY

Artyom E. Pochtenny¹), Irina P. Ilyushonok¹), Alesya N. Lappo¹), Burkhard Stiller²)
 1) Belarussian State Technological University, 220050 Minsk, Belarus, E-mail: pae@tut.by
 2) Institut für Physik, Universität Potsdam, D-14469 Potsdam, Germany
 E-mail: busti@rz.uni-potsdam.de

Thin films of organic semiconductor materials are a basis modern nanotechnology. In particular, the materials such as phthalocyanine and perylene derivatives have been widely investigated due to perspectives in light-emitting diodes, gas sensors and solar cells. The revealing of features of functioning of organic electronics elements is necessary for studying of electrophysical properties of such materials. The aims of presented work are working out the method of photoassisted Kelvin probe force microscopy, the measuring by this method of the organic semiconductor thin-film structures and the comparison the measured data to the results of the scanning tunneling spectroscopy investigation.

The thin-film structures of the copper phthalocyanine and perylene derivatives (N,N'-bismethyl-peryene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide and perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-3,4,9,10-dianhydride) have been investigated by photoassisted Kelvin probe force microscopy and scanning tunneling spectroscopy. The method of the photoassisted Kelvin probe force microscopy can be used for determination of the conductivity type in organic semiconductors. It is established by the methods of the photoassisted Kelvin probe force microscopy and scanning tunneling spectroscopy, that the copper phthalocyanine was characterized as an organic p-type semiconductor, and perylene derivatives were characterized as an organic n-type semiconductors.

МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛЫХ ПОЛЕЙ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ СВАРКИ МЕТАЛЛОВ

А.А. Рыжевич, С.В. Солоневич
 Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси,
 пр. Независимости 68, 220072 Минск, Беларусь,
 тел.: +375-17-2840417, факс: +375-17-2949002, tol@dragon.bas-net.by

Предложены и экспериментально реализованы методы формирования световых полей с локальными пространственными минимумами интенсивности различных видов, основанные на применении линейно-оптических фазовых элементов специальной формы. Полученные в результате фазового преобразования поля с локальными минимумами интенсивности сопоставимы по поперечным размерам, мощности и величине градиента интенсивности со сфокусированным посредством сферической линзы начальным гауссовым пучком. Оптические схемы собраны с использованием лучепрочных оптических элементов и поэтому позволяют формировать мощные лазерные поля, пригодные для лазерной обработки материалов, в частности, лазерной сварки металлов. Полые поля, полученные с помощью аксиально симметричного фазового элемента, хорошо подходят для вваривания цилиндрических стержней в отверстия. Используя фазовый элемент с плоскостной симметрией, можно подобрать оптимальный профиль лазерного пучка, обеспечивающий отсутствие прожогов на линии соприкосновения торцов свариваемых деталей при большой глубине проплавления, и позволяющий достичь максимально возможной прочности сварного соединения встык при заданной мощности лазерного излучения.

Введение

В настоящей работе предлагаются методы формирования световых полей с локальными пространственными минимумами интенсивности, полые поля, различных видов, основанные на применении линейно-оптических фазовых элементов круглой и прямоугольной формы, обеспечивающих модуляцию фазы светового поля в поперечном сечении.

Эксперименты

В качестве исходного могут использоваться коллимированный световой пучок с аксиально симметричным распределением интенсивности, в любой отдельно взятой плоскости поперечного сечения которого все точки синфазны, в том числе Гауссов. В некотором сечении данного пучка производится наложение ступенчатой модуляции фазы в круглой области определенного радиуса, центр которой лежит на оси пучка. Формирование двух аксиально-симметричных соосных областей светового поля, сдвинутых по фазе относительно друг друга на величину π , достигается с помощью, например, специального оптического элемента, представляющего собой плоскопараллельную прозрачную однородную по показателю преломления пластину, размер которой существенно превышает диаметр исходного пучка, с цилиндрической накладкой (впадиной либо выступом), центр которой лежит на оси падающего пучка, а радиус меньше радиуса пучка, и оптическая толщина которой равна $m\lambda + \lambda/2$, где m – любое целое число, λ – длина волны используемого когерентного монохроматического излучения.

Для реализации и исследования полого светового поля была собрана оптическая схема, изображенная на рис. 1. С помощью телескопа 2 лазерный пучок гелий-неонового лазера 1 расширялся и затем направлялся на плоскопараллельную пластину 3 с цилиндрической ступенькой-выступом на поверхности, имеющей оптическую толщину, кратную половине длины волны лазер-

ного излучения. До прохождения диафрагмы 6 часть пучка, не проходящая через ступеньку, должна иметь суммарную интенсивность, немного большую, чем суммарная интенсивность части пучка, проходящей через ступеньку. Затем 6-лепестковой ирисовой диафрагмой 4 уравнивались интенсивности частей пучка с противоположными фазами. После этого пучок направлялся на собирающую линзу 5 с фокусным расстоянием 16 см, и с помощью микроскопа 6 и CCD-камеры 7 регистрировалось пространственное распределение интенсивности в выходном пучке, показанное на рис. 2. На расстоянии от линзы, равном ее фокусному расстоянию, вокруг оптической оси благодаря интерференции парциальных световых волн с противоположными фазами образуется область низкой интенсивности, окруженная замкнутой областью высокой интенсивности.

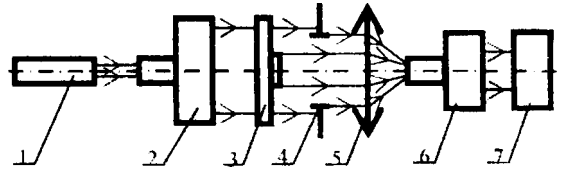


рис. 1. Оптическая схема для формирования полого светового поля: 1 – лазер, генерирующий световой пучок с аксиально симметричным распределением интенсивности; 2 – телескоп; 3 – пластина с полуволновой ступенькой; 4 – диафрагма с перестраиваемой апертурой; 5 – линза; 6 – микроскоп; 7 – CCD-камера для регистрации светового поля

На рис. 2 представлено распределение интенсивности в поперечном сечении полученного полого поля в зависимости от относительной продольной координаты (в миллиметрах). Из рис. 2 видно, что полость в световом поле имеет длину менее 0,6 мм. При этом диаметр полости в распределении интенсивности составляет менее 10 микронетров. Чем меньше фокусное расстояние используемой в оптической схеме линзы, тем меньше диаметр и длина минимума интенсивности, причем они примерно соответствуют размерам сфокусированного этой же линзой пучка, если из схемы изъять фазовый элемент.

Работа схемы проверена с Гауссовым световым пучком и с пучком, имеющим практически равномерное распределение интенсивности по сечению. Распределения интенсивности выходного полого поля для обоих видов начальных пучков практически не отличаются по внешнему виду. Обнаружено, что при использовании исходного пучка с квазиравномерным распределением интенсивности оптическая схема с точки зрения симметрии выходного поля гораздо менее критична к небольшим смещениям центра цилиндрической полуволновой ступеньки относительно оптической оси исходного пучка.

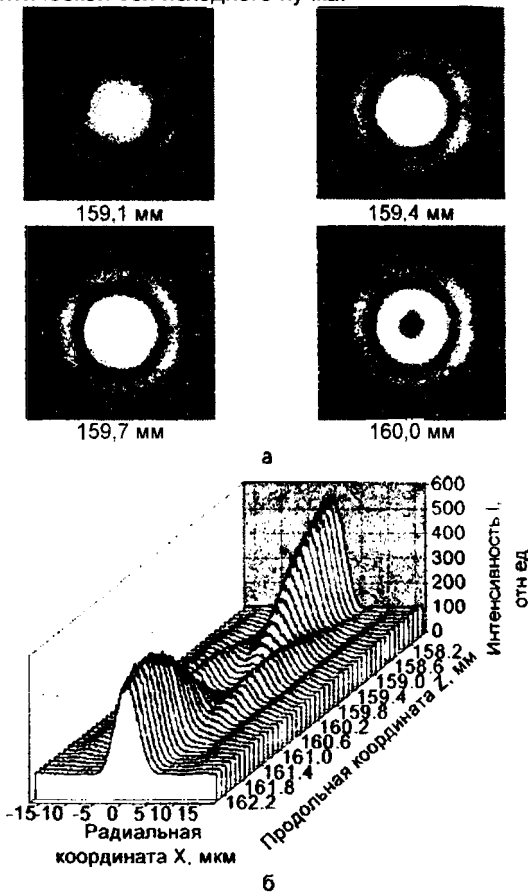


Рис. 2. Полученное экспериментальное распределение интенсивности полого светового поля аксиальной симметрии на различных расстояниях z (в мм) от фокусирующей линзы: а - в поперечных сечениях вдоль его оси; б - по диаметральной линиям, перпендикулярным направлению распространения

Если смещение полуволнового цилиндра не превышает величины $(1-2^{-1/2})R_0$ (т.е. цилиндр не выступает за апертуру пучка радиуса R_0), не нарушается равенство мощностей частей пучка, противоположных по фазе, и поэтому конфигурация полого поля практически не изменяется.

Если в качестве фазового элемента использовать ступеньку, имеющую форму узкого протяженного прямоугольника, также формируется световое поле с локальным минимумом, хотя и не замкнутым. Длина меньшей стороны прямоугольника в любом случае должна быть меньше, а длина большей - больше диаметра значимой апертуры исходного светового пучка с аксиально-симметричным распределением интенсивности.

Для получения наибольшего контраста опять же должно быть выполнено условие равенства мощностей частей пучка, противоположных по фазе. Пространственное распределение в полученном экспериментальном пучке представлено на рис. 3. Из него видно, что в определенных поперечных сечениях происходит своеобразное деление светового пучка на две и три части (на расстоянии 160 и 161 мм за линзой), пики интенсивности которых могут быть уравнены.

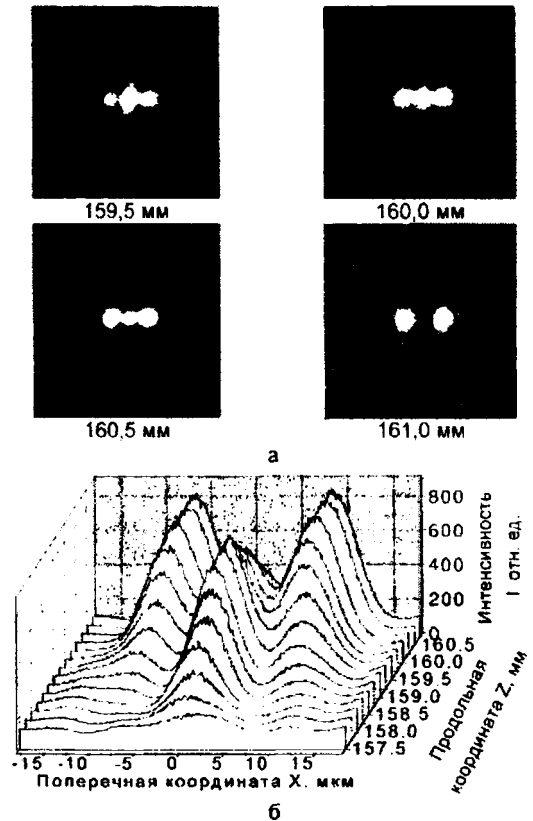


Рис. 3. Полученное экспериментальное распределение интенсивности полого светового поля плоскостной симметрии на различных расстояниях z (в мм) от фокусирующей линзы: а - в поперечных сечениях вдоль его оси; б - по диаметральной линиям, перпендикулярным направлению распространения

Распределение интенсивности в этих пиках весьма близко к гауссову.

Обсуждение возможностей использования полых полей

Полые световые поля позволяют избирательно воздействовать на различные плоские поверхности, оставляя при этом ограниченные по определенному контуру участки, не подвергнутые световому воздействию. Формируемый локальный минимум интенсивности полого поля с аксиальной симметрией может быть использован для изготовления микроструктур, поскольку он может иметь микронные размеры. При воздействии мощного лазерного импульса на поверхность или объемное прозрачное тело материал в зоне минимума не будет претерпевать изменений, в то время как в месте максимума интенсивности он может, к примеру, выжигаться, расплавляться, испаряться или модифицироваться каким-либо

другим образом в зависимости от используемой технологии.

Поскольку кольцевые полые поля формируются в фокусе положительной линзы, в перетяжке они, как и обычные фокальные пятна, имеют весьма малые размеры и несут в себе практически полную энергию светового пучка, т.е. они вполне пригодны для лазерной обработки различных материалов, в том числе и металлов. Для лазерной сварки круглых изделий в некоторых случаях целесообразно применение кольцевых световых пучков. Полученные в настоящей работе полые поля с аксиальной симметрией также будут особенно полезны для формирования кольцевых лазерных сварных швов, в частности, при вваривании в отверстия цилиндрических деталей диаметром менее миллиметра.

При формировании лазерных сварных швов одним из важнейших вопросов является прочность сварного соединения. Одним из авторов данной статьи экспериментально исследовалась проблема прочности импульсного лазерного сварного шва на стали при сварке встык. Прочность шва определяется глубиной сплавления s : чем больше s , тем больше прочность сварного шва на разрыв (см. рис. 4а). Необходимо заметить, что максимальная прочность сварного соединения в стали обеспечивается не при максимально достижимом, а при определенном оптимальном значении энергии в лазерном импульсе. Дело в том, что при воздействии слишком мощного лазерного импульса на место стыка деталей часть металла испаряется и выносится в виде искр-брызг. На рис. 4б показана фотография разреза импульсного сварного шва, полученного при энергии в импульсе, значительно превышающей оптимальную.

Важную роль в процессе формирования сварного шва играет зазор между свариваемыми деталями. Поскольку обычный лазерный пучок имеет гауссов профиль интенсивности, значительная часть излучения с максимальной плотностью мощности попадает именно в зазор, концентрируясь там в количестве большем, чем необходи-

мо для плавления металла, и вызывает за счет выноса материала увеличение глубины кратера k , что приводит в конечном итоге к уменьшению прочности сварного соединения.

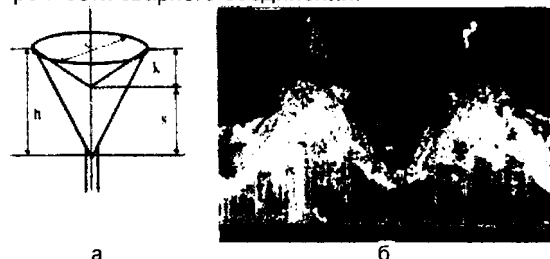


Рис. 4. Импульсный лазерный сварной шов: а - схема сварной точки на стыке деталей (h - глубина проплавления, k - глубина кратера, d - диаметр кратера, s - глубина сплавления), б - продольный разрез шва

Использование для процессов лазерной сварки полого поля с плоскостной симметрией позволяет реализовать лазерные пучки с двух- и трехпиковым поперечным распределением интенсивности (см. рис. 2). Посредством описанного выше метода легко осуществляется подбор глубины провала интенсивности в плоскости свариваемых деталей, благодаря чему энергия перераспределяется из затора на края свариваемых деталей. За счет высокой теплопроводности металла происходит расплавление и последующее сплавление металла на краях деталей без выброса материала из зоны сварной точки. Таким образом, благодаря использованию полых полей можно не только увеличить КПД процесса лазерной сварки, но и достичь большей прочности сварного соединения за счет изменения профиля сварной точки.

Заключение

Благодаря особой конфигурации распределения интенсивности полые кольцевые поля, как кольцевые, так и с двумя параллельно расположенными максимумами представляют большую практическую ценность для организации некоторых процессов лазерной сварки металлов.

METHODS OF HOLLOW LIGHT BEAMS FORMATION AND POSSIBILITIES OF THEIR APPLICATION FOR LASER WELDING OF METALS

A.A. Ryzhevich, S.V. Solonevich

B.I. Stepanov Institute of Physics of NAS of Belarus, 68 Nezavisimosti Ave., Minsk, 220072, Belarus, phone.: +375-17-2840417, fax: +375-17-2949002, tol@dragon.bas-net.by.

Methods for formation of light beams with local spatial intensity minima of different types are proposed and experimentally realized. The methods are based on use of linear-optical phase elements of the special form. Fields with local intensity minima obtained as result of phase transformation are comparable on the transversal sizes, power and intensity gradient with the initial Gaussian beam, focused by the spherical lens. Optical schemes are mounted using light fastness optical elements and permit to form powerful laser fields, applicable for laser processing of materials, particularly, for laser welding of metals. Hollow light fields received with the help of the axial symmetric phase element well approach for welding of cylindrical rods in holes. Using the phase element with the plane symmetry one can select the optimal laser beam profile, providing absence of burning-through and maximal strength of butt weld at given laser radiation power.

МИШЕННОЕ УСТРОЙСТВО МИКРОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СИСТЕМЫ НА ЦИКЛОТРОНЕ ИЦ-100

В.А. Скуратов ¹⁾, Н.С. Кирилкин ¹⁾, А. Волков ²⁾, Г. Буйнаровски ³⁾, К. Хаванчак ⁴⁾

¹⁾ Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980, Russia

²⁾ Universitaet Erlangen-Nuernberg, D-91058 Erlangen, Germany

³⁾ Institute of Physics, Opole University, 45-052 Opole, Poland.

⁴⁾ Eotvos University, H-1117 Budapest, Hungary

В работе дано описание мишенного устройства для исследования спектрального состава высокоэнергетической ионолюминесценции по глубине облучаемых монокристаллов. Представлены результаты измерения спектров фотостимулированной люминесценции предварительно облученных высокоэнергетическими тяжелыми ионами монокристаллов LiF. Апробация методики показала, что она может использоваться для *in situ* исследований профилей радиационных дефектов в кристаллах в процессе облучения ионами с энергией ~ 1,2 МэВ/нуклон.

Введение

Значительный объем информации о радиационных повреждениях в диэлектриках, облучаемых высокоэнергетическими ионами, был получен с использованием традиционных экспериментальных методов оптической спектроскопии, таких, как измерения спектров поглощения и люминесценции. При этом, наибольший интерес представляют данные, полученные в *in situ* экспериментах, т.е. непосредственно во время ионного облучения (см., например, [1]). Такой подход при изучении структурных нарушений обладает большей информативностью по сравнению с послерадиационными измерениями, поскольку позволяет в режиме реального времени наблюдать развитие дефектной структуры на разных стадиях ее эволюции, например, до и после перекрытия разупорядоченных областей вокруг ионных траекторий. Систематические исследования оптических свойств материалов в процессе облучения предпринимаются только в последнее время. В этих экспериментах при регистрации спектров ионолюминесценции измеряется интегральный сигнал со всего облучаемого слоя кристалла, толщина которого ограничена проективным пробегом, составляющим для энергий 1-3 МэВ/нуклон ~ 10-30 микрон. Принимая во внимание неоднородность потерь энергии на ионизацию и упругое рассеяние вдоль пробега ионов, и, как следствие, неоднородность в распределении радиационных дефектов, в данном случае можно говорить только об усредненной по глубине слоя информации. Это существенно затрудняет интерпретацию получаемых результатов. Для определения профилей радиационных дефектов с необходимой точностью в несколько микрон могут быть использованы активно развивающиеся в настоящее время методики микролюминесценции и сканирующей конфокальной микроскопии.

Целью настоящей работы является разработка основных узлов мишенного устройства для конфокальной оптической системы регистрации спектров ионолюминесценции на циклотроне ИЦ-100 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ и проведение тестовых и калибровочных экспериментов на облученных монокристаллах LiF. Устройство предназначено для исследования пространственного распределения радиационных повреждений в различных кристаллах в процессе облу-

чения тяжелыми ионами с энергией 1,2 МэВ/нуклон.

Конструкция мишенного устройства

Для исследования зависимости спектрального состава люминесценции в зависимости от глубины проникновения высокоэнергетических ионов был реализован следующий подход, схематично представленный на рисунке 1. Образец (1) в виде пластинки толщиной от нескольких сот микрон до нескольких миллиметров располагается на платформе (2), которая может перемещаться параллельно оси пучка (3), падающего на торец образца. Размер пучка ограничивается диафрагмой (4). При этом платформа с образцом перемещается относительно неподвижного высокоапертурного объектива (5) оптической системы, собирающего излучение с ограниченной области, что дает принципиальную возможность регистрировать сигнал люминесценции в различных точках зоны облучения (6). Все элементы конструкции жестко связаны и размещены на одном фланце (8), что обеспечивает их позиционирование друг относительно друга с высокой точностью. Так как расстояние от объектива до изучаемого образца зависит от его толщины, фокусировка на поверхность осуществляется с помощью микрометрического винта (9), позволяющего перемещать платформу с образцом в вертикальном направлении. Платформа представляет собой однокоординатный пьезоэлектрический сканнер, с минимальным шагом перемещения 100 нм. Собираемый объективом свет выводится из вакуумной камеры через кварцевое окно (7). Оптическая схема, находящаяся вне вакуума, построена на базе системы микроскопического спектрального анализа QDI 302, включающей в себя микроскоп Leica DM 2500M. Весь конструктив оптических узлов микроскопа, за исключением турели смены объективов, стыкуется через переходник фланцем (8). С целью использования разрабатываемого устройства для измерения спектров фотолюминесценции, стандартная галогенная лампа подсветки заменена лазером MBL-III-473 с рабочей длиной волны 473 нм и регулируемой мощностью до 50 мВт. Лазерное излучение после делителя пучка (11) через окно (7) вводится в объектив (5) и фокусируется на поверхности образца.

Это позволяет использовать его не только для генерации люминесценции, но и для подсветки объекта, необходимой при настройке. Возбуждаемый фотонами или тяжелыми ионами свет

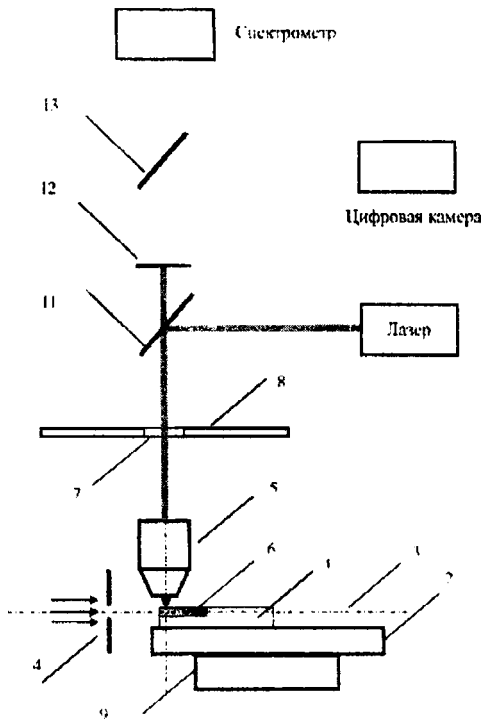


Рис. 1. Схема эксперимента по измерению спектров ионолюминесценции глубине мишени, облучаемой высокоэнергетическими ионами (обозначения в тексте)

после объектива, окна, делителя пучка и отсекающего фильтра (12) попадает на зеркальную апертуру (13). Фильтр (12) предназначен для разделения сигналов лазерного излучения и люминесценции. Отраженный зеркалом свет регистрируется цифровой камерой, применяемой для наблюдения за поверхностью образца. После прохождения апертуры пучок по гибкому световоду направляется на входное окно спектрометра. Минимальный размер изучаемой области, определяемый размером апертуры и равен 2 мкм при увеличении 100х. Это составляет от 10 до 20% от величины проективного пробега ионов с энергией 1,2 МэВ/нуклон в большинстве кристаллов.

В зависимости от решаемой задачи, для регистрации спектров фото- и ионолюминесценции применяются оптические спектрометры CRAIC и Shamrock SR-303i, имеющие различные рабочие диапазоны длин волн и спектральное разрешение (350-850 нм, 4 нм и 200-1100 нм, 0,35 нм, соответственно). Детекторами излучения в этих приборах являются охлаждаемые микрохолодильниками Пельтье ПЗС-матрицы. Управление спектрометрами осуществляется через USB порт компьютера, расположенного рядом с камерой облучения. В свою очередь, данные с этого компьютера передаются с помощью TCP/IP протокола на управляющий компьютер, расположенный на пульте циклотрона. Сюда же с использовани-

ем TCP/IP протокола поступают данные о величине тока ионного пучка на облучаемом образце, температуре образца и набранному к моменту измерения флюенсу ионов.

Для получения информации об абсолютной величине интенсивности пучка и его распределении используется следующая конструкция. В каркас мишенного устройства встраивается блок из семи изолированных друг от друга цилиндров Фарадея (ЦФ), вписанных в окружность диаметром 20 мм. Входной диаметр шести ЦФ равен 3 мм. В дне центрального ЦФ, диаметр которого составляет 6 мм, имеется отверстие размером 1×4 мм, через которое пучок попадает на диафрагму (4,) и затем на мишень. Сигналы с каждого ЦФ поступают на входы АЦП системы сбора информации. Выходной файл данных содержит синхронизированные по времени спектры люминесценции, значения температуры облучаемых образцов, плотности потока и флюенс ионов. Таким образом, измерение тока на облучаемом образце происходит следующим образом. Вначале, с помощью элементов ионной оптики и системы сканирования устанавливается однородное распределение пучка по площади диаметром более 20 мм, контролируемое 2-х координатным проводочным профилометром, находящимся перед мишенным устройством. Затем профилометр выводится из ионпровода и в процессе эксперимента измеряется ток на каждом из шести ЦФ. Эти значения усредняются и по соотношению площади диафрагмы, ограничивающей размер пучка на изучаемом образце, и площади ЦФ, определяется искомый ток и интенсивность потока ионов.

Перейдем к результатам тестовых измерений. Их целью являлось определение пространственного распределения интенсивности фотолюминесценции агрегатных центров на предварительно облученных высокоэнергетическими ионами ксенона и висмута образцах LiF и сопоставление экспериментальных профилей с расчетными профилями энерговыделения. Все тестовые измерения проводились на макете мишенного устройства вне вакуумной камеры.

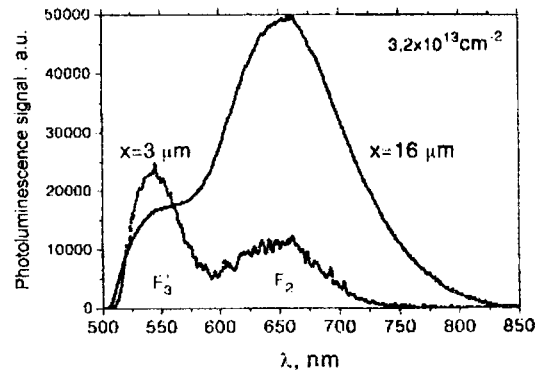


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) монокристаллов LiF, облученных ионами Xe с энергией 167 МэВ, измеренные на глубине 3 и 16 мкм. $F_p=16$ мкм

На рис. 2 представлены спектры ФЛ кристалла LiF, облученного ионами Хе с энергией 1,2 МэВ/нуклон, измеренные на различной глубине. Как видно из рисунка, в зоне торможения ионов при указанном флюенсе четко выделяются, по крайней мере, две области, где преобладает излучение с определенным спектральным составом. Так, в конце пробега ионов доминирует излучение F_2 – центров, в то время как вблизи поверхности F_3^+ – центров. Подобные особенности не могли быть обнаружены при детектировании интегрального сигнала люминесценции со всего облученного слоя кристалла.

Примеры пространственного распределения интенсивности люминесценции в максимуме полос свечения F_2 - и F_3^+ – центров, полученные на монокристаллах фторида лития, облученных ионами висмута (710 МэВ) до двух разных флюенсов, приведены на рис. 3. Для сравнения, здесь также даны расчетные профили удельных потерь энергии на электронное торможение и упругое рассеяние. Как следует из представленных данных, можно сделать вывод, что наблюдается достаточно хорошее соответствие, с учетом пространственного разрешения 2 мкм, между размером облученного слоя и зоной регистрации сигнала фотолюминесценции. Отметим также следующий результат. При флюенсах, соответствующих режиму облучения до перекрытия трековых областей, наблюдается корреляция в профилях удельных потерь энергии на ионизацию и профилями интенсивности люминесценции. По данным [2] перекрытие треков ионов висмута с энергией 710 МэВ в LiF начинается при флюенсе $\sim 10^{11}$ см⁻². Это находится в соответствии с представлениями об определяющей роли ионизационных потерь энергии ионов в формировании радиационных дефектов во фториде лития.

После перекрытия трековых областей вероятность излучательной рекомбинации возбужденных состояний центров окраски уменьшается за счет увеличения локальной концентрации структурных нарушений. Прежде всего, такие процессы происходят в зоне облучения с высоким уровнем ионизационных потерь энергии, т.е. вблизи поверхности кристаллов в нашем случае. Таким образом, после перекрытия треков постепенно начинает увеличиваться вклад в интенсивность

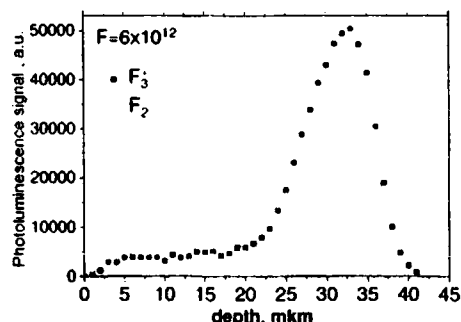
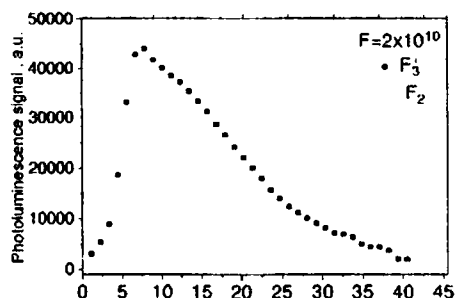
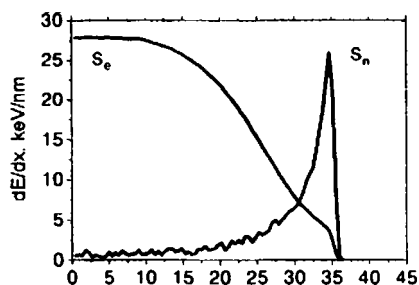


Рис. 3. Профили удельных потерь энергии на ионизацию (S_e), упругое рассеяние (S_n) и профили интенсивности ФЛ агрегатных центров окраски в LiF, облученных ионами Bi с энергией 3,4 МэВ/нуклон. $R_p=35$ мкм.

излучения дефектов в конце пробега ионов, образованных по каналу упругого рассеяния.

Литература

1. Townsend P.D., Chandler P.J. and Zhang L. - Optical Effects of Ion Implantation. Cambridge University Press, 1994. - 280 p.
2. Skuratov V.A., Kim Jong Gun, Stano J., Zagorski D.L. // Nucl. Instr. Meth. – 2006. - B245. - P194.

MICROLUMINESCENCE TARGET HOLDER AT IC-100 CYCLOTRON

V.A.Skuratov ¹⁾, N.S.Kirilkin ¹⁾, A.Volkov ²⁾, G.Bujnarowski ³⁾, K.Havancsak ⁴⁾

¹⁾ Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980, Russia

²⁾ Universitaet Erlangen-Nuernberg, D-91058 Erlangen, Germany

³⁾ Institute of Physics, Opole University, 45-052 Opole, Poland

⁴⁾ Eötvös University, H-1117 Budapest, Hungary

In this paper the target holder for studies of spectral content of high energy ionoluminescence through the depth of crystals is described. The results of measurements of photostimulated luminescence spectra in preliminary irradiated with swift heavy ions LiF single crystals are presented. Approbation of technique has shown that it can be used for in situ studies of radiation damage profiles in solids under irradiation with 1.2 MeV/nucleon heavy ions.

ВЛИЯНИЕ ОДНООСНОЙ УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ПОДВИЖНОСТЬ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В МОНОКРИСТАЛЛАХ n-Si ПРИ НАЛИЧИИ ГЛУБОКИХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ

А.В. Федосов¹⁾, С.В. Лунев¹⁾, С.А. Федосов²⁾

¹⁾Луцкий национальный технический университет, 43018, Украина, г. Луцк, ул. Львовская 75, тел. +38(0332)74-61-33, e-mail: luniovsr@mail.ru

²⁾Волынский национальный университет имени Леси Украинки, 43025, Украина, г. Луцк, пр. Воли 13, тел. +38(03322)4-92-21, e-mail: ftt@univer.lutsk.ua

Исследованию влияния одноосной упругой деформации на изменение подвижности носителей тока в полупроводниках посвящен ряд работ, но в литературе есть мало сведений об особенностях зависимости подвижности от механического давления при наличии глубоких энергетических уровней в запрещенной зоне полупроводника.

При деформации полупроводника удельная электропроводимость будет функцией механического напряжения X .

Продифференцировав $\sigma = en\mu$ по X с учетом, что $\sigma = \frac{1}{\rho}$, получено $-\frac{1}{\rho^2} \frac{d\rho}{dX} - \rho \left(\frac{dn}{dX} + n \frac{d\mu}{dX} \right)$. Концентрация электро-

нов в деформированном полупроводнике при наличии глубоких энергетических уровней определяется как

$n = n_0 \exp\left(-\frac{N_A}{\alpha kT}\right)$. После несложных математических расчетов получено $\frac{d\mu}{dX} = a\mu + b\mu^{-1}$, общим решением которого есть

$\mu = \frac{e^{aX}}{en_0\rho + c}$. Значение c (постоянную интегрирования) можно определить из начальных условий $\mu(0, T_0) = \mu_0$. С уче-

том этого $\mu = \frac{\mu_0 e^{aX}}{\mu_0(en_0\rho(X, T) - n_0(T_0)\rho(T_0)) + 1}$

Для изучения влияния глубоких энергетических уровней на электрофизические свойства многодолинных полупроводников исследовались монокристаллы n-Si ($\rho_{300K} = 30 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) с исходной концентрацией $n_0 = 1,24 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, облученные γ -квантами Co^{60} дозой $1,9 \cdot 10^{17} \text{ кв./см}^2$. Доза облучения выбиралась такой, чтобы на температурной зависимости концентрации носителей тока четко проявлялся энергетический уровень $E_C - 0,17 \text{ эВ}$, что принадлежит А-центру (комплекс вакансии с межузловым атомом кислорода). По прямолинейным наклонам спада кривых $\ln \rho = f(X)$ можно определить величину изменения энергетического зазора между глубоким уровнем $E_C - 0,17 \text{ эВ}$ и нижними долинами зоны

проводимости по соотношению $\delta(\Delta E) = \frac{(\Delta \ln \rho) \cdot \alpha kT}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot \Delta X}$, где α – коэффициент, который изменяется от 1 до 2 в зависимости от степени заполнения глубокого уровня. Тогда изменение подвижности электронов при деформации при заданной

температуре T_0 , будет иметь вид: $\mu = \mu_0 \left(\frac{\rho_i}{\rho_{i-1}} \right)^{\Delta X} / \left(\frac{\rho(T_0, X)}{\rho(T_0)} \right)$, где ρ_i и ρ_{i-1} – значение удельного сопротивления,

которое соответствует механическому напряжению X_i и X_{i+1} причем $X_{i+1} > X_i$ (X_0 – механическое напряжение, при котором зависимость $\rho_X / \rho_0 = f(X)$ имеет максимум).

Экспериментальные результаты, обработаны по данному методу, показали, что зависимость $\mu / \mu_0 = f(X)$ при больших напряжениях X выходит на насыщение. Это объясняется полным переселением носителей тока из четырех долин, что поднимаются, в две долины, которые опускаются при деформации в n-Si для $X // J // [100]$. Глубокий уровень $E_C - 0,17 \text{ эВ}$ будет обмениваться носителями тока только с двумя долинами, которые и будут определять концентрацию и подвижность носителей тока в n-Si при сильных одноосных деформациях.

Введение с помощью облучения определенных типов радиационных дефектов с глубокими энергетическими уровнями позволяет в широких пределах руководить тензочувствительностью многодолинных полупроводников в области слабых и сильных одноосных деформаций, которая может быть использована в тензосенсорах.

Введение

Изучение основных закономерностей тензоэффектов в многодолинных полупроводниках с глубокими энергетическими уровнями технологического и радиационного происхождения является актуальным как в теоретическом так и в прикладном аспектах. В прикладном отношении роль глубоких уровней важна при использовании электрических, рекомбинационных, оптических, резонансных и других физических свойств полупроводников.

Исследованию влияния одноосной упругой деформации на изменение подвижности носите-

лей тока в полупроводниках посвящен ряд работ [1-3]. Но в литературе есть мало сведений об особенностях зависимости подвижности от механического давления при наличии глубоких энергетических уровней в запрещенной зоне полупроводника, что и стало стимулом для написания данной работы.

Основная часть

Выражение для удельной электропроводимости полупроводника n-типа:

$$\sigma = en\mu. \quad (1)$$

При деформации полупроводника удельная электропроводимость будет функцией механического напряжения X :

$$\sigma = 1/\rho, \quad (2)$$

где ρ – удельное сопротивление полупроводника при деформации.

Продифференцируем (1) по X :

$$\frac{d\sigma}{dX} = c(\mu \frac{dn}{dX} + n \frac{d\mu}{dX}). \quad (3)$$

С учетом (2), (3) можно записать так:

$$-\frac{1}{\rho^2} \frac{d\rho}{dX} = c(\mu \frac{dn}{dX} + n \frac{d\mu}{dX}). \quad (4)$$

Концентрация электронов в деформированном полупроводнике при наличии глубоких энергетических уровней определяется [4]:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{\alpha kT}\right), \quad (5)$$

где ΔE – изменение величины энергетического зазора между глубоким уровнем и дном зоны проводимости при деформации, α – коэффициент, который изменяется от 1 до 2 в зависимости от степени заполнения глубокого уровня [5], n_0 – концентрация электронов в недеформированном полупроводнике.

После несложных математических расчетов получим:

$$\frac{d\mu}{dX} - a\mu = b\mu^2, \quad (6)$$

где a и b мы обозначили соответственно:

$$a = \frac{d(\Delta E)}{dX} \cdot \frac{1}{\alpha kT}, \quad b = -cn \frac{d\rho}{dX}. \quad (7)$$

Дифференциальное уравнение (6) является уравнением Бернулли, общее решение которого имеет вид:

$$\mu = \frac{c^{ax}}{c n_0 \rho + c}, \quad (8)$$

где c – постоянная интегрирования, значение которой можно определить из начальных условий

$$\mu(0, T_0) = \mu_0, \quad (9)$$

где μ_0 – подвижность электронов в недеформированном полупроводнике при некоторой фиксированной температуре T_0 .

С учетом (9), (8) приобретает вид:

$$\mu = \frac{\mu_0 e^{ax}}{\mu_0 c \{n_0 \rho(X, T) - n_0(T_0)\rho(T_0)\} + 1}. \quad (10)$$

Для изучения влияния глубоких энергетических уровней на электрофизические свойства многодолинных полупроводников в нашей работе исследовались монокристаллы n-Si ($\rho_{300K} = 30 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) с исходной концентрацией $n_r = 1,24 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, облученные γ -квантами Co^{60} дозой $1,9 \cdot 10^{17} \text{ кв./см}^2$. Доза облучения выбиралась такой, чтобы на температурной зависимости концентрации носителей тока четко проявлялся энергетический уровень $E_c - 0,17 \text{ эВ}$, что принадлежит А-центру (комплекс вакансии с междузловым атомом кислорода) [5].

На рис. 1 представлены температурные зависимости пьезосопротивления n-Si для случая, когда $X = J/J[100]$. По прямолинейным наклонам спада кривых $\ln \rho = f(X)$ можно определить величину изменения энергетического зазора между глубоким уровнем $E_c - 0,17 \text{ эВ}$ и нижними долинами зоны проводимости [5]:

$$\delta(\Delta E) = \frac{(\Delta \ln \rho) \cdot \alpha kT}{1,6 \cdot 10^{19} \cdot \Delta X}, \quad (11)$$

где α – коэффициент, который изменяется от 1 до 2 в зависимости от степени заполнения глубокого уровня.

Тогда изменение подвижности электронов при деформации при заданной температуре T_0 , со-

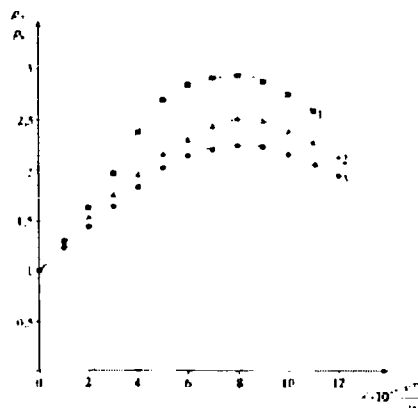


Рис 1. Зависимости пьезосопротивления $\rho_X / \rho_0 = f(X)$ облученного n-Si для разных T , К: 1 – 77; 2 – 110; 3 – 150

гласно (10), учитывая (11), будет иметь вид:

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{\rho_i}{\rho_{i+1}} \right)^{1/\alpha} \left/ \left(\frac{\rho(T_0, X)}{\rho(T_0)} \right) \right., \quad (12)$$

где ρ_i и ρ_{i+1} – значение удельного сопротивления при механическом напряжении X_i и X_{i+1} соответственно, причем $X_{i+1} > X_i$ (X_0 – механическое напряжение, при котором зависимость $\rho_X / \rho_0 = f(X)$ имеет максимум).

Экспериментальные результаты, обработаны по выше указанному методу, поданы на рис. 2.

Как видно из рис. 2, зависимость $\mu / \mu_0 = f(X)$ при больших напряжениях X выходит на насыщение. Это объясняется полным переселением носителей тока из четырех долин, что поднимаются, в две долины, которые опускаются при деформации в n-Si для $X \approx J/J[100]$. Глубокий уровень $E_c - 0,17 \text{ эВ}$ будет обмениваться носителями тока только с двумя долинами, которые и будут определять концентрацию и подвижность носителей тока в n-Si при сильных одноосных деформациях [3, 5].

Заключение

Введение с помощью облучения определенных типов радиационных дефектов с глубокими энергетическими уровнями позволяет в широких

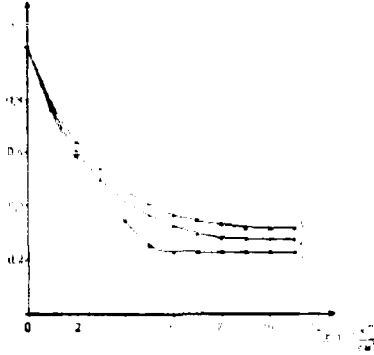


Рис. 2. Зависимости $\mu/\mu_0 = f(X)$ облученного n-Si для разных T , К: 1 – 77; 2 – 110; 3 – 150

пределах руководить тензочувствительностью многодолинных полупроводников в области сла-

бых и сильных одноосных деформаций, которая может быть использована в тензосенсорах.

Список литературы

1. Conwell E.M., Weisskopf V.F. // Phys.Rev. – 1950. – 3. – P. 388-390.
2. Баранский П.И., Буда И.С., Даховский И.В., Коломоец В.В. Электрические и гальваноматнитные явления в анизотропных полупроводниках. – Киев: Наукова думка, 1977. – 269 с.
3. Полякова А.Л. Деформация полупроводников и полупроводниковых приборов. – М.: Энергия, 1979. – С. 8-155.
4. Федосов А.В., Лунев С.В., Захарчук Д.А., Федосов С.А., Тимощук В.С. // Научный вестник ВНУ. Серия физические науки. – 2008. – 18. – С. 54-58.
5. Баранский П.И., Федосов А.В., Гайдар Г.П. Физические свойства кристаллов кремния и германия в полях эффективного внешнего влияния. – Луцк: Надстырня, 2000. – 280 с.

INFLUENCE OF UNIAXIAL ELASTIC DEFORMATION ON MOBILITY OF CARRIERS OF THE CURRENT IN MONOCRYSTALS n-Si IN THE PRESENCE OF DEEP ENERGETIC LEVELS

Anatolii Fedosov¹⁾, Sergii Luniov¹⁾, Sergii Fedosov²⁾

¹⁾Lutsk National Technical University, 43018, Ukraine, Lutsk, Lvivska st 75, tel. +38(0332)74-61-33, e-mail: lu-niovser@mail.ru

²⁾Lesya Ukrainka Volyn National University, 43025, Ukraine, Lutsk, prosp. Voli 13, tel. +38(03322)4-92-21, e-mail: ftt@univer.lutsk.ua

A lot of works are dedicated to an influence of uniaxial elastic deformation on change of mobility of carriers of a current in semiconductors, but in the literature there are few data on features of dependence of mobility from mechanical pressure in the presence of deep energetic levels in the forbidden zone of the semiconductor.

At semiconductor deformation specific electroconductivity will be function of mechanical pressure X . Differentiation

$\sigma = en\mu$ on with X the account that $\sigma = \frac{1}{\rho}$, is received $-\frac{1}{\rho^2} \frac{d\rho}{dX} = e\left(\mu \frac{dn}{dX} + n \frac{d\mu}{dX}\right)$. Concentration electrons in the deformed

semiconductor in the presence of deep energetic levels is defined as $n = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$. After simple mathematical calculations

it is received $\frac{d\mu}{dX} = a\mu = b\mu^2$, which common decision is $\mu = \frac{e^{aX}}{en_0\rho + c}$. Value c (an integration constant) can be defined from

entry conditions $\mu(0, I_0) = \mu_0$. Taking into account it $\mu = \frac{\mu_0 e^{aX}}{\mu_0 \rho \{n_0 \mu(X, T) + n_0(I_0) \rho(I_0)\} + 1}$.

For studying of influence of deep power levels on electrophysical properties many-valleys semiconductors monocrystals n-Si ($\rho_{\text{чисток}} = 30 \text{ Ом см}$) with initial concentration of the $n_0 = 1,24 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ irradiated γ -quanta Co^{60} a dose $1,9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ were investigated. The irradiation dose got out such that on temperature dependence of concentration of carriers of a current energetic level $E_t = 0,17 \text{ eV}$ was accurately shown that belongs to the A-centre (a complex of vacancy with interstitial atom of oxygen). On rectilinear inclinations of recession of curves $\ln \rho = f(X)$ it is possible to define size of change of a energetic backlash

between deep level $E_t = 0,17 \text{ eV}$ and the bottom valleys of a zone of conductivity on a parity $\alpha(\Delta E) = \frac{(\Delta E \ln \rho) \cdot \alpha kT}{1,6 \cdot 10^{19} \cdot \Delta E}$, where α

factor which changes from 1 to 2 depending on degree of filling of deep level. Then mobility change electrons at deformation at

the set temperature T_0 , will look like: $\mu = \mu_0 \left(\frac{\rho_0}{\rho_{i+1}}\right)^{\frac{X}{\alpha}} \left/\left(\frac{\rho(T_0, X)}{\rho(T_0)}\right)\right.$, where ρ_0 and ρ_{i+1} value of specific resistance which

corresponds to mechanical pressure X_i and X_{i+1} and $X_{i+1} > X_0$ (X_0 – mechanical pressure at which dependence $\rho_X / \rho_0 = f(X)$ has a maximum).

Experimental results, are processed on the given method, have shown that dependence $\mu/\mu_0 = f(X)$ at the big pressure X leaves on saturation. It speaks full resettlement of carriers of a current from four valleys that rise, in two valleys which fall at deformation in n-Si for $X/T \cdot 100$. Deep level $E_t = 0,17 \text{ eV}$ will exchange current carriers only with two valleys which will define concentration and mobility of carriers of a current in n-Si at strong uniaxial deformations.

Introduction by means of an irradiation of certain types of radiating defects with deep energetic levels allows to supervise largely tensosensitivity many valleys semiconductors in the field of weak and strong uniaxial deformations which can be used in tensosensor controls

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ СВОЙСТВ ЛОПАТОК КОМПРЕССОРА ГТД ИЗ ЖАРОПРОЧНОЙ СТАЛИ ЭП866Ш С ПРИМЕНЕНИЕМ СИЛЬНОТОЧНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПУЧКОВ

В.А. Шулов¹⁾, О.А. Быценко¹⁾, Д.А. Теряев¹⁾, А.Д. Теряев¹⁾, В.И. Энгелько²⁾, 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

Показано, что сильноточный импульсный электронный пучок микросекундной длительности является высокоэффективным инструментом для ремонта лопаток компрессора. Применение СИЭП позволяет удалять за один импульс окисленные при эксплуатации поверхностные слои лопаток из стали ЭП866Ш. Толщина удаляемых за импульс при плотности энергии 48-50 Дж/см² поверхностных слоев этих деталей составляет 7 мкм.

Введение

Ремонт и восстановление свойств лопаток компрессора и турбины газотурбинных двигателей после эксплуатации является одной из важнейших задач авиационного двигателестроения [1]. Проведение ремонтно-восстановительных операций позволяет значительно повысить ресурс эксплуатации изделия, при этом обеспечивается существенная экономия дорогостоящих материалов и средств на изготовление новых лопаток. В то же время исследования, посвященные разработке технологических процессов ремонта и восстановления эксплуатационных свойств деталей машин за последние пятнадцать лет, было проведено не достаточно. В авиадвигателестроении для удаления нагара и поврежденных при эксплуатации поверхностных слоев лопаток компрессора и турбины после длительной наработки было предложено три способа: травление в плазме вакуумно-дугового разряда, плазменно-электролитическое полирование, и абляция материала поверхностных слоев при облучении концентрированными импульсными потоками энергии [2, 3]. При использовании первых двух способов скорость травления жаропрочных материалов достигает 10-15 мкм/час при существенной неоднородности удаления материала с различных участков поверхности деталей сложной формы. Применение же мощных ионных пучков для удаления покрытий ZrN, NiCrAlY и Ti-SiB с поверхности лопаток из сплавов ВТ9, ЖС26НК и ВТ25У обеспечивает однородное распыление этих покрытий за счет абляции со скоростями 1; 0,4 и 0,04 мкм за импульс. Поскольку скважность импульсов ионно-лучевых установок Темп-1, на которых было проведено облучение в работе [3], равна 5 секунд, то за час обработки удается удалить поверхностные слои толщиной 700, 280 и 28 мкм, соответственно. Последнее свидетельствует о высокой перспективности реализации обработки концентрированными импульсными потоками энергии для ремонта лопаток компрессора и турбины с защитными покрытиями. Кроме мощных ионных пучков для этих целей могут быть использованы сильноточные импульсные электронные пучки. В этой связи це-

лю настоящей публикации являлась разработка технологических основ процесса ремонта и восстановления свойств лопаток компрессора из стали ЭП866Ш с применением сильноточного импульсного электронного пучка, формируемого в ускорителе «GESA-1».

Материалы, оборудование и методики исследования

В качестве объектов исследования использовались лопатки компрессора двигателя РД33 из стали ЭП866Ш ферритного класса с карбидным упрочнением (15X16K5H2MBФAB-ш по ТУ14-1-2756-79), химический состав и режимы термообработки которой, приведены ниже: (Fe; 1,7-Ni; 0,13-C; 15-Cr; 1,35-Mo; 4,5-Co; 0,6-Mn; 0,18-V; 0,2-Nb; 0,6-Si; 0,03-N; 0,02-S; 0,03-P; 0,65-W); закалка в струе аргона от 1100 °С; отпуск при 700 °С в течение 2 час 30 мин; отпуск при 650 °С в течение 2 час 30 мин. Технологический процесс изготовления лопаток компрессора из этой стали хорошо освоен на ММП имени В.В. Чернышева и включает в себя 50 операций, основными из которых являются штамповка, фрезерование, вальцевание, шлифование, полирование, термообработка, виброшлифование и виброглянцевание. Выпускаемые по данной технологии лопатки полностью удовлетворяют требованиям разработчика и обеспечивают ресурс их эксплуатации в составе двигателя РД33 в течении более 1000 часов при температурах до 600 °С. В настоящей работе исследовались лопатки прошедшие наработку в течение 260 часов. Толщина слоя нагара на различных участках поверхности этих лопаток изменялась в пределах от 40 до 80 мкм. В состав сформированного при эксплуатации нагара, согласно результатам проведенного рентгеновского фазового анализа, входят углеродороды, шпинели, сульфаты, сульфиты и оксиды, прежде всего, хрома и железа. Кроме того, необходимо отметить присутствие на поверхности большого числа лопаток крупных забоин. Эта часть лопаток не подлежала ремонту по геометрическим соображениям, поэтому именно на них и были выполнены эксперименты по изучению кинетики удаления нагара и лежащих под ним окисленных поверхно-

стных слоев толщиной до 20 мкм, содержащих Cr_2O_3 , Fe_2O_3 и FeCr_2O_4 . Часть лопаток до облучения разрезалась на электроэрозионном станке и исследовалась методами: электронной Оже-спектроскопии, сканирующей электронной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и оптической металлографии. Кроме этого измерялись микротвердость (H_{10}) и шероховатость (R_a). Обработка лопаток СИЭП проводилась на ускорителе «GESA-1» (энергия электронов – 115 кэВ; длительность импульса - 30-40 мкс; плотность энергии в пучке - 20-55 Дж/см²; площадь поперечного сечения пучка - 30-80 см²; неоднородность плотности по сечению пучка - 5%). Лопатки после облучения также разрезались, а из полученных образцов-свидетелей изготавливались поперечные шлифы, в результате чего определялся удельный унос вещества в зависимости от плотности энергии и числа импульсов. Кроме того, поверхность мишеней исследовалась вышеперечисленными методами для определения толщин удаленных за импульс слоев, перекристаллизованной и модифицированной областей мишени. Наконец были реализованы сравнительные усталостные и коррозионные испытания серийных лопаток, а также лопаток подвергнутых ремонту по серийной технологии и с применением сильноточных импульсных электронных пучков.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Результаты исследования и испытаний исходных и облученных лопаток приведены на рис. 1-4 и в таблице 1. Внешний вид лопаток 7 ступени ротора компрессора высокого давления ГТД из стали ЭП866Ш, прошедших наработку на двигателе в течение 260 часов и облученных на ускорителе GESA-1 при плотностях энергии в импульсе 20-22, 26-28 и 31-36 Дж/см² двумя импульсами представлен на рис. 1.



Рис. 1. Внешний вид лопаток из стали ЭП866Ш после 260-часовой эксплуатации на двигателе РД-33 и облучения двумя импульсами на ускорителе «GESA-1»: слева направо – исходная лопатка после наработки, $w=20-22$, 26-28 и 31-36 Дж/см².

Видно, что некоторые лопатки имели следы механических повреждений (забоины, вмятины, микротрещины). Отдельные детали не подлежали ремонту по геометрическим требованиям. После облучения с плотностью энергии 20-22 Дж/см² двумя импульсами удаётся практически полностью удалить нагар с поверхности лопаток. Для удаления оксидных слоёв было проведено облучение при более высоких плотностях энергии и, в частности, при 50-55 Дж/см² четырьмя импульса-

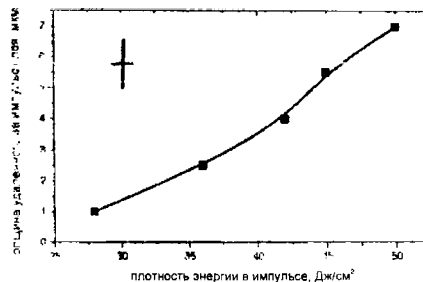


Рис.2. Кинетика абляции с поверхности лопаток компрессора из стали ЭП866Ш.

ми (рис. 2), что позволило полностью удалить оксидные слои.

Поскольку в этом случае на поверхности ремонтируемых лопаток образовались отдельные кратеры (рис. 3), для их удаления было реализовано облучение при небольших плотностях энергии в режиме плавления ($W=20-22$ Дж/см²) четырьмя импульсами. После облучения был проведён вакуумный стабилизирующий отжиг при температуре $670\pm 30^\circ\text{C}$ в течение 2-6 часов для снятия остаточных растягивающих напряжений.



Рис.3. Топография поверхности лопаток из стали ЭП866Ш после эксплуатации на двигателе РД-33 и облучения четырьмя импульсами на ускорителе «GESA-1» с плотностью энергии 50-55 Дж/см².

К сожалению, исходя из данных рис. 2 не удастся выбрать число импульсов, достаточное для полного удаления газонасыщенных при эксплуатации поверхностных слоев лопаток из стали ЭП866Ш, поскольку для различных двигателей отличаются и условия наработки и ее продолжительность, а значит, толщина этих слоев может существенно меняться. Поэтому перед операцией ремонта должна быть выполнена операция контроля толщины поврежденного при эксплуатации слоя, а также его состава и только после этого можно выбирать необходимое для полного удаления окисленных слоев число импульсов, согласно рис. 2. В качестве примера в Заключении приведено описание электронно-лучевого технологического процесса ремонта лопаток 7-мой ступени ротора компрессора двигателя РД33. Для реализации технологического процесса электронно-лучевой обработки лопаток была спроектирована и изготовлена промышленная установка «Геза-ММП». Импульсный ускоритель «Геза-ММП» предназначен для электронно-лучевой обработки поверхности лопаток компрессора и турбины ГТД с целью повышения целого комплекса эксплуатационных свойств этих деталей, продолжительность эксплуатации которых, чаще всего, определяет ресурс всего изделия.

Таблица 1. Влияние электронно-лучевой обработки на физико-химическое состояние материала в поверхностных слоях и свойства лопаток КВД из стали ЭП866Ш (с. 1 – предел выносливости при 600°C, частота нагружения 3000 Гц на базе $2 \cdot 10^7$ циклов; ho-толщина окисленного слоя после 600 часов термоэкспозиции на воздухе при 600°C, удельный привес образцов после 200 циклов нагрева до 600°C и охлаждения в морской воде до 20°C): 1 – исходное состояние; 2 – состояние после эксплуатации; 3 – состояние после эксплуатации и обработки СИЭП; 4 – состояние после эксплуатации и обработки СИЭП и отжига при 670 С в течение 6 час; 5 – состояние после ремонта по серийной технологии.

№	W, Дж/см ²	R _a , мкм ±0,01	H _v HV p=1H ±30	σ ₁ Па ×10 ³ ±20	h _o , мкм ±5	m/S мг/мм ² ±0,03
1	-	0,24	410	380	45	1,98
2	-	1,25	690	290	65	-
3	20-22 n=2	0,32	470	310	50	2,12
4	50-55 n=4 20-22 n=2	0,22	430	420	15	0,38
5	-	0,25	400	360	45	2,01

Ускоритель Геца-ММП снабжен безмасляными средствами откачки, обеспечивающих выход на вакуум (10^{-6} мм.рт.ст.) в течение 10 минут. Кроме того, в состав установки входят: электронный инжектор с многоострийным, взрыво-эмиссионным катодом (предусмотрены быстрая замена катодов при переходе на облучение лопаток различных ступеней); камера транспортировки пучка; магнитная фокусирующая система; высоковольтный генератор, радиационная защита; стойка управления; пульт контроля, обеспечивающий фиксацию вольт-амперных характеристик и их компьютерный анализ; узел для помещения, закрепления, транспортировки, непрерывного и дискретного вращения лопаток. Комплект загружаемых лопаток составляет 40 единиц. Технические характеристики установки Геца-ММП могут варьироваться в следующих диапазонах: ускоряющее

напряжение – 50-120 кВ; плотность тока на мишени – 5-30 А/см²; длительность импульса – 1-40 мкс; диаметр пучка – 6-10 см; неоднородность распределения плотности энергии в импульсе по сечению пучка – не выше 5 % (для лопаток из стали ЭП866Ш плотность энергии должна лежать в пределах 20-22 Дж/см²).

Заключение

Показано, что применение СИЭП позволяет удалять за один импульс нагар и газонасыщенные при эксплуатации поверхностные слои лопаток из стали ЭП866Ш. Толщина удаляемых за импульс при плотности энергии 48-50 Дж/см² поверхностных слоев этих деталей составляет 7 мкм. Экспериментально доказано, что после электронно-лучевого удаления поврежденных при эксплуатации поверхностных слоев, основные свойства лопаток. Для достижения уровня эксплуатационных свойств исходных лопаток, необходимо осуществлять технологический процесс ремонта лопаток в несколько операций: 005 - определение толщин нагара и окисленных слоев; 010 - удаление нагара СИЭП; 015 - удаление газонасыщенных поверхностных слоев СИЭП; 020 - выглаживание микрорельефа СИЭП; 025 - контроль состояния поверхности; 030 – финишная термообработка для снятия остаточных растягивающих напряжений.

Список литературы

1. Сулима А. М., Шулов В. А., Ягодкин Ю. Д. Поверхностный слой и эксплуатационные свойства деталей машин. М.: Машиностроение - 1988. - 240 с.
2. Мубояджан С.А., Будинковский С.А., Помелов Я.А. // Материалы 6-той Международной конференции по модификации материалов пучками частиц и плазменными потоками. ТПУ, Томск, 23-28 сентября 2002 г. - с. 561-563.
3. Смыслов А.М., Лизунов В.П., Гребенюк Г.П. // Авиационная промышленность, 1992. №12. с. 50-51.
4. Шулов В. А., Ночовная Н. А., Ремнев Г. Е., Полякова И. Г., Исаков И. Ф. // Патент РФ № 586735139. Бюл. №5. - 1997. - 12 с.

TECHNOLOGICAL PROCESS DEVELOPMENT OF REPAIR AND PROPERTY RECOVERY OF GAS TURBINE ENGINE COMPRESSOR BLADES FROM EP866SH STEEL WITH THE USE OF INTENSE PULSED ELECTRON BEAMS

V.A. Shulov¹⁾, O.A. Bytsenko¹⁾, D. A. Teryaev¹⁾, A. D. Teryaev¹⁾, V. I. Engelko²⁾, K.I. Tkachenko²⁾

¹⁾ Chernyshev machine-building enterprise, 7. Vishnevaya street, 125362 Moscow, Russia, Phone: (495) 4914988, Fax: (495) 491565 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@niefa.spb. ru

It is shown that intense pulsed electron beam of microsecond duration is a high effective instrument for repair of compressor blades. Application of intense pulsed electron beam allows one to ablate per a pulse the surface layers oxidized during operating. Thickness of the ablated layer of their parts at the energy density of 48-50 J/cm² during a pulse is equal to 7 μm.

Abadias Gregory	236	Буйнаровски Г.	354	Затекин В.В.	183
Astashinski V.M.	18	Булойчик Ж.И.	46, 125	Зац А.И.	320
Baraishuk S.M.	284	Бурмаков А.П.	302	Заяц Г.М.	110
Brühl S.	11	Бурунова О.Н.	70	Зенкевич А.В.	226
Cherenda N.N.	18	Быценко О.А.	305, 343, 360	Злоцкий С.В.	275
Debelle Aurelien	236	Вабищевич С.А.	67, 148	Зыков Г.Л.	317
Djemia Philippe	236	Вабищевич Н.В.	67	Иванов А.Ю.	151
Dzhun I.O.	13	Валеев В.Ф.	148	Иванов Ю.Ф.	209, 264
Ezhov A.A.	13	Валько Н.Г.	140	Игнатенко О.В.	138
Gatskevich E.I.	13	Васильев С.В.	151	Иевлев В.М.	323
Golovan L.A.	13	Васильев Ю.Б.	61	Ильюшонок И.П.	348
Grinchuk P.S.	15	Васин Б.Л.	54	Ионин А.А.	166
Itoh G.	284	Величко О.И.	70, 73, 154	Ихсанов Р.Ш.	51
Ivlev G.D.	13	Венгер Е.Ф.	157	Казючиц Н.М.	98, 326
Jaouen Christiane	236	Венгерэк П.	76	Камардин А.И.	174, 201
Kabyshev A.V.	131, 240	Вершинин Д.С.	160	Камышан А.С.	32
Karwat Cz.	287	Вершинина Т.Н.	160	Кандыбович Д.С.	326
Kashkarov P.K.	13	Вечер Д.В.	49	Канныкин С.В.	177, 258, 323
Khina B.B.	15	Власукова Л.А.	228, 314	Карпович И.А.	133, 136
Kiszcza K.	287	Война В.В.	140	Качурин Г.А.	221
Kochur A.G.	11	Волков А.	354	Квасов Н.Т.	34
Kolasik M.	287	Волбуев В.С.	148	Кивеня С.Ю.	171
Konarski P.	18	Воронцов А.С.	140	Кирилкин Н.С.	354
Konusov F.V.	240	Воропай Е.С.	79, 163, 290	Кирюхин Д.П.	145
Koronovskyy V.E.	59	Вырко С.А.	117	Кислицин С.Б.	89, 92
Kozak Cz. M.	287	Гаврилов Н.	189	Княжева Н.В.	73
Lebed K.V.	131	Гайдук П.И.	171, 199, 226	Коваль Н.Н.	209
Lozhnikov S.N.	240	Гацкевич Г.В.	326	Ковальчук И.К.	329
Malevich V.L.	13	Герцикен Д.С.	24, 27	Ковивчак В.С.	223
Michel Anny	236	Гиро А.В.	123	Козадаев К.В.	30
Perminov P.A.	13	Голковский М.Г.	261, 264	Козлова Е.И.	138
Remnev G.E.	240	Голосов Е.В.	166, 189	Колобов Ю.Р.	160, 166
Sakhnyuk L.A.	21	Голубев Н.Ф.	98	Колос В.В.	177, 323
Saltymakov M.S.	240	Гольцев В.П.	168, 249	Колтунович Т.Н.	76
Shepelevich V.G.	284	Гольцев М.В.	168, 249	Колядина Е.Ю.	157
Shikagawa T.	284	Гончаров В.К.	30, 136, 215	Комар В.А.	133
Shymanski V.I.	18	Горбачук Н.И.	196	Комаров А.Ф.	110, 228
Tashlykova-Bushkevich I.I.	284	Горушко В.А.	49	Комаров Ф.Ф.	32, 110, 314
Trokhimchuck P.P.	21	Гостев Е.В.	183	Комста Х.	275
Uglov V.V.	18	Гофман А.	168	Комяк А.И.	233
Wieck A.	196	Гроза А.А.	82	Конакова Р.В.	64, 157
Zabotnov S.V.	13	Громыко Г.Ф.	308	Кнопляник И.В.	338
Žukowski P.	287	Гук С.Ю.	30	Копыцкий А.В.	151
Абдрахманов Т.Р.	231	Гурин П.М.	104	Кортаев А.Д.	299
Азарко И.И.	133, 136, 138	Гуринович В.А.	104	Коршунов Ф.П.	101
Аллаяров С.Р.	145	Гусаков В.Е.	212	Креготень Н.А.	180
Анищик В.М.	85, 87, 140	Гусаков Г.А.	215	Креготень О.В.	215
Антонюк В.И.	92	Давлеткильдеев Н.А.	223	Крылова Т.А.	261, 264
Апель П.Ю.	204	Детистов К.Н.	299	Кудряшов С.И.	166
Асташинская М.В.	243	Дидковский Я.И.	120	Кузнецова Г.А.	43
Асташинский В.М.	209, 243	Диксон Д.А.	145	Кузьмицкий А.М.	34
Ахрамович О.Д.	249	Дорожкин Н.Н.	212	Кукушкин В.М.	326
Базаров В.В.	186	Дроздович В.В.	281	Кулешов А.К.	209
Барадынцева Е.П.	290, 293	Дручинина О.А.	160	Кулешов В.К.	317
Барайшук С.М.	246	Дуб С.Н.	267	Кулешов В.Н.	302
Баран Л.В.	142, 168, 249	Дудчик Ю.И.	311, 314	Куликаускас В.С.	183
Бедин С.А.	218	Дутов А.Г.	133	Куренкова Т.П.	290, 293
Белов Г.П.	145	Ежов В.В.	299	Кустова О.В.	183, 189
Белоус А.И.	61	Емлин Д.	189	Куцев С.Б.	177, 258, 323
Белько В.И.	212	Ердыбаева Н.К.	192	Лазарь А.П.	37
Беляев А.Е.	64	Ермалицкая К.Ф.	79, 163, 293	Лаппо А.Н.	348
Береснев В.М.	267	Есман А.К.	317	Лапчук Н.М.	117, 120
Бецофен С.Я.	183	Жданович Н.Е.	104	Ластовский С.Б.	101
Биллевиц П.	76	Жилко Л.В.	252	Латушко Я.И.	98
Болтовец Н.С.	64	Жубаев А.К.	255	Левенец В.В.	320, 329
Бондаренко Г.Г.	218, 296	Жукова С.И.	85, 87	Левинтант Н.	192
Борисенко Н.Г.	54	Жуковски П.	76	Леонов А.В.	40
Борисов Д.П.	299	Загорский Д.Л.	218	Леонтьев А.В.	95, 180, 332
Братушка С.Н.	192	Зажогин А.П.	46, 125, 278	Леонтьев Ю.А.	332
Бринкевич Д.И.	67, 148	Зайков В.А.	171	Леонтьева Ю.С.	180

Лигачев А.Е.	166, 183, 189	Поклонская О.Н.	117, 120	Федотов А.К.	207
Лигачева Е.А.	183	Поклонский Н.А.	117, 120, 196	Феранчук И.Д.	37, 40
Линник С.А.	299	Покотило Ю.М.	123	Филипеня В.А.	196
Лиопо В.А.	43	Полетика И.М.	261, 264	Фронтасьева М.В.	133
Литвинов В.В.	57	Полтавцева В.П.	92	Фроня А.А.	54
Литовченко П.Г.	82	Помозов Ю.В.	57	Хаванчак К.	354
Лукашевич М.Г.	148, 186	Понарядов В.В.	49	Хайбуллин Р.И.	148, 186
Лунев С.В.	357	Попечиц В.И.	346	Хиврич В.И.	82
Людчик О.Р.	199	Поплавский В.В.	272	Хируненко Л.И.	57
Мазанко В.Ф.	24, 27	Последович М.Р.	120	Холевичук В.В.	157
Макаренко Л.Ф.	98, 101	Почтенный А.Е.	348	Хрунов В.С.	326
Макаров С.А.	261	Прокопьев С.Л.	171, 199	Цжаню Чжан	24, 27
Малашенко Л.М.	168	Просолович В.С.	67	Цурко В.А.	110
Маликов Л.В.	192	Пузырев В.Н.	54	Чаевский В.В.	281
Малышко А.Н.	258	Пузырев М.В.	136, 138, 215	Чапланов А.М.	177, 258
Марин Д.В.	221	Пшеничный Е.Н.	171	Челядинский А.Р.	61
Маркевич В.П.	57, 107	Раджабов Т.Д.	174	Черков А.Г.	221
Маркевич М.И.	177, 323	Разумовская И.В.	218	Черкова С.Г.	221
Мармыш Д.Н.	335	Ремнёв Г.Е.	299	Чернов Е.А.	320
Мартынов С.С.	326	Родин И.В.	183, 189	Чирадзе Г.Д.	128
Марченко И.Г.	104	Русальский Д.П.	252	Шагаев В.В.	296
Матвеева Л.А.	157	Русецкий М.С.	326	Шенжу Чао	24, 27
Матыс В.Г.	272	Рыбалко О.Г.	218	Шеремет В.Н.	64
Махмудов Н.А.	267	Рыжевич А.А.	351	Шипиленко А.П.	267
Мацука Н.П.	308	Саакян А.Т.	54	Широков Б.М.	329
Медведева И.Ф.	107	Садовский П.К.	61	Шматко Г.Г.	82
Меркульев Ю.А.	54	Саенко В.С.	51	Шпаковский С.В.	196
Миленин В.В.	64	Самцов М.П.	215, 243	Штиллер Б.	348
Мильчанин О.В.	110, 228, 338	Свешников Ю.Н.	64	Шуленков А.С.	326
Минько А.А.	46, 120	Селезнев Л.В.	166	Шулов В.А.	305, 343, 360
Миронов А.М.	110	Селькин В.П.	204	Щербакова Е.Н.	258
Миронов Д.В.	24, 27	Симонов А.А.	201	Щур А.А.	320, 329
Миронова Т.В.	24, 27	Синицын Д.В.	166	Энгелько В.И.	305, 343, 360
Митин В.Ф.	157	Скуратов В.А.	98, 221, 354	Якушев О.Ф.	54
Михей В.Н.	199	Смирнов Ю.Н.	145	Янковский О.Н.	136, 138
Мищенко Т.С.	272	Смолякова М.Ю.	160	Янковский Ю.Н.	67
Могильный В.В.	335, 340	Соболь О.В.	267	Янченко А.М.	207
Молл М.	101	Солдатенко Е.А.	85, 87		
Мороз Н.И.	140	Соловьев Я.А.	207, 338		
Мурин Л.И.	57, 101, 107	Солоневич С.В.	351		
Нажим Ф.А.	148, 186	Соснин М.Г.	57		
Наливайко О.Ю.	171	Станкевич А.И.	340		
Недолугов В.И.	151	Станкевич В.М.	204		
Николаева Л.Г.	82	Стародуб А.Н.	54		
Новиков А.Г.	171, 226	Старчик М.И.	82		
Новиков А.С.	343	Стельмах В.Ф.	177, 323		
Новиков В.А.	332	Сякерский В.С.	49		
Новоселов Ю.Н.	166	Тарасик М.И.	207		
Овчинников В.В.	113	Ташлыков И.С.	246		
Оджаев В.Б.	61, 148, 186	Тересов А.Д.	209		
Олейников В.А.	218	Теряев А.Д.	305, 343, 360		
Омельник А.П.	329	Теряев Д.А.	305, 343, 360		
Опеляк М.	252	Титаренко Н.Н.	231		
Осипов М.В.	54	Ткаченко К.И.	305, 343, 360		
Паикин А.Г.	305, 343	Толстопятов Е.М.	204		
Панова Т.В.	223	Толстых П.В.	133		
Партыка Я.	32	Тригук В.В.	37		
Патапович М.П.	46, 125	Трофимова А.В.	340		
Пашков И.Н.	183, 189	Труханович Т.Ю.	290, 293		
Перовская М.В.	261	Тузев Ю.В.	326		
Петлицкая Т.В.	49	Тульев В.В.	246		
Петлицкий А.Н.	207	Турбин П.В.	267		
Петухов Ю.А.	34	Турцевич А.С.	338		
Пилипенко В.А.	49, 207	Тютнев А.П.	51		
Пина Л.	314	Углов В.В.	209, 275		
Плебанович В.И.	61	Умрейко Д.С.	233		
Плескачевский Ю.М.	204	Умрейко С.Д.	233		
Погребняк А.Д.	192, 267	Фадиян А.Р.	125, 278		
Пожидаев Е.Д.	51	Федосов А.В.	357		
Поздняков Д.В.	228	Федосов С.А.	357		

Научное издание

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ
С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ**

**INTERACTION
OF RADIATION WITH SOLIDS**

Материалы 8-й Международной конференции
Минск, 23—25 сентября 2009 г.

Ответственный за выпуск *Т. Е. Янчук*
Компьютерная верстка *О. Л. Дорожкиной*

Подписано в печать 28.08.2009. Формат 60×84/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Arial. Ризография. Усл. печ. л. 42,54. Уч.-изд. л. 54,05.
Тираж 120 экз. Заказ 855.

Республиканское унитарное предприятие
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
ЛИ № 02330/0494361 от 16.03.2009.
Ул. Красноармейская, 6, 220030, г. Минск.

Отпечатано с оригинала-макета заказчика
в республиканском унитарном предприятии
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
ЛП № 02330/0494178 от 03.04.2009.
Ул. Красноармейская, 6, 220030, г. Минск.