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

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

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
BELARUSIAN STATE UNIVERSITY

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

БЕЛОРУССКИЙ РЕСПУБЛИКАНСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
BELARUSIAN REPUBLICAN FOUNDATION FOR FUNDAMENTAL RESEARCH

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ

Материалы 15-й Международной конференции

Минск, Беларусь, 26–29 сентября 2023 г.

INTERACTION OF RADIATION WITH SOLIDS

Proceedings of the 15th International Conference

Minsk, Belarus, September 26–29, 2023

Минск, БГУ, 2023

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

Редакционная коллегия:
профессор, доктор физико-математических наук *В. В. Углов* (гл. ред.);
профессор, доктор физико-математических наук *В. М. Анищик*;
академик НАН Беларуси,
профессор, доктор физико-математических наук *Ф. Ф. Комаров;*
профессор, доктор физико-математических наук *С. А. Максименко*;
кандидат физико-математических наук *Л. В. Баран*;
доцент, кандидат физико-математических наук *Н. Н. Черенда*

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

Адрес редакции: ул. Бобруйская, 5,
220006 Минск, Беларусь
Телефон редакции: +375 17 209 54 80
Web site: vitt.bsu.by
E-mail: vitt@bsu.by

Address of editorial office: 5 Bobruiskaya Str.,
Minsk, 220006 Belarus
Phone number of editorial offices:
+375 17 209 54 80
Web site: vitt.bsu.by; E-mail: vitt@bsu.by

Взаимодействие излучений с твердым телом : материалы 15-й Междунар. конф., Минск, Беларусь, 26–29 сент. 2023 г. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: В. В. Углов (гл. ред.) [и др.]. – Минск : БГУ, 2023. – 569 с.

В40

Рассматриваются процессы взаимодействия излучений с твердым телом, радиационные эффекты в твердом теле, влияние излучений на структуру и свойства материалов, формирование и свойства наноматериалов при воздействии излучений, методы, оборудование, плазменные и радиационные технологии.

Interaction of Radiation with Solids : Proceedings of the 15th International Conference, Minsk, Belarus, September 26–29, 2023 / Belarusian State Univ. ; ed.: V. V. Uglov (ed.-in-chief) [et al.]. – Minsk : BSU, 2023. – 569 p.

The collection contains reports presented at 15th International conference and covering the following topics: processes of radiation and plasma interaction with solids, radiation effects in solids, radiation influence on the structure and properties of materials, formation and properties of nanomaterials under the influence of radiation, methods, equipment, plasma and radiation technologies.

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

© БГУ/BSU, 2023

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

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

Члены программного комитета

Асташинский В.М.	Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, Беларусь
Бондаренко Г.Г.	Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Россия
Дайнеко А.Е.	Белорусский республиканский фонд фундаментальных исследований, Беларусь
Го Тяньхао	ООО «Инновации интеллекта», Беларусь
Дин Х.	Даляньский политехнический университет, Китай
Кадыржанов К.К.	Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Казахстан
Кислицин С.Б.	Институт ядерной физики МЭРК, Казахстан
Коваль Н.Н.	Институт сильноточной электроники СО РАН, Россия
Кукареко В.А.	Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Беларусь
Лигачев А.Е.	Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия
Овчинников В.В.	Институт электрофизики УрО РАН, Россия
О'Коннелл Ж.	Университет Нельсона Манделы, ЮАР
Пилипенко В.А.	ОАО «ИНТЕГРАЛ» - управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ», Беларусь
Ремнев Г.Е.	Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия
Скуратов В.А.	Объединенный институт ядерных исследований, Россия
Тан Чан	Китайский институт аэрокосмических двигательных установок, Китай
Тиванов М.С.	Белорусский государственный университет, Беларусь
Тысченко И.Е.	Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова, Россия
Федосюк В.М.	НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Беларусь
Чернов И.И.	Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Россия
Черныш В.С.	Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия
Яловец А.П.	Южно-Уральский государственный университет, Россия

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

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

PROGRAM COMMITTEE

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

Members of program committee

V.M. Astashynski	A.V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute of the NAS of Belarus, Belarus
G.G. Bondarenko	National Research University «Higher School of Economics», Russia
I.I. Chernov	National Research Nuclear University «MEPhI», Russia
V.S. Chernysh	Lomonosov Moscow State University, Russia
Hongbin Ding	Dalian University of Technology, China
V.M. Fedosyuk	Scientific-Practical Material Research Centre of the NAS of Belarus, Belarus
A.E. Daineko	Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research, Belarus
Guo Tianhao	Intellect Innovations LLC, Belarus
K.K. Kadyrzhanov	L.N. Gumilyov Eurasian National University, Kazakhstan
S.B. Kislitsin	Institute of Nuclear Physics, Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan
N.N. Koval	Institute of High Current Electronics of the SB of RAS, Russia
V.A. Kukareko	The Joint Institute of Mechanical Engineering of the NAS of Belarus, Belarus
A.E. Ligachev	Prokhorov General Physics Institute of the RAS, Russia
Jacques O'Connell	Nelson Mandela University, South Africa
V.V. Ovchinnikov	Institute of Electrophysics of the UB of RAS, Russia
V.A. Pilipenko	«INTEGRAL» Joint Stock Company, Belarus
G.E. Remnev	National Research Tomsk Polytechnic University, Russia
V.A. Skuratov	Joint Institute for Nuclear Research, Russia
Chan Tan	China Propulsion Aerospace Institute, China
M.S. Tivanov	Belarusian State University, Belarus
I.E. Tyschenko	A.V. Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Russia
A.P. Yalovets	South Ural State University, Russia

ORGANIZING COMMITTEE

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

С О Д Е Р Ж А Н И Е

К столетию со дня рождения доктора физико-математических наук Антона Антоновича Лабуды 28

Секция 1
Процессы взаимодействия излучения и плазмы с твердым телом

A.V. Borzdov, V.M. Borzdov, A.N. Petlitsky
Monte Carlo Simulation of Current Photoresponce in Silicon Photodiode…….……. 30

V.I. Shymanski, Zhang Zeyu
Thermal Effect and Stress Simulation in Zirconium after Pulsed Plasma Impact……. 33

И.И. Азарко, Ю.А. Бумай, Лю Динчэн, Ю.В. Сидоренко, М.Г. Лукашевич, В.Б. Оджаев
Модификация оптических характеристик пленок полиимида при последовательной имплантации ионов бора и азота…… 36

А.В. Аксючиц, Д.А. Котов, Б.З. Хамаде, Е.К. Железнова
Изменение гидрофильных свойств керамических подложек при обработке в плазме атмосферного давления…… 39

Е.Р. Бурмистров, Л.П. Авакянц
Временные формы терагерцевых импульсов, генерируемых с использованием светодиодных гетероструктур со множественными квантовыми ямами $In_xGa_{1-x}N/GaN$……..……. 42

В.Н. Варюхин, В.В. Малашенко, Т.И. Малашенко
Влияние лазерного облучения на неупругие процессы в состаренных сплавах…… 45

С.В. Васильев, А.Ю. Иванов, Э.А. Карпович, А.Л. Ситкевич
Нагревание поверхностей металлов под действием лазерных импульсов со сложной временной формой…… 48

Е.С. Воропай, М.Н. Коваленко, Н.А. Алексеенко, А.П. Зажогин
Исследование влияния угла абляции на процессы напыления газочувствительных нанопленочных резисторов из оксидов меди при лазерном распылении меди в атмосфере воздуха……... 51

Е.С. Воропай, М.Н. Коваленко, Н.А. Алексеенко, А.П. Зажогин
Исследование влияния угла абляции на процессы напыления газочувствительных нанопленочных резисторов из оксидов меди, легированных железом, при лазерном распылении меди и железа в атмосфере воздуха…….. 55

Е.С. Воропай, М.Н. Коваленко, Н.А. Алексеенко, Л.В. Маркова
Исследование влияния процесса обратного осаждения оксидов Cu и Al на скорость пробивки Al мишени сдвоенными лазерными импульсами…… 58

В.Ю. Железнов, Т.В. Малинский, В.Е. Рогалин, Ю.В. Хомич, С.А. Филин
Лазерное травление металлов и полупроводников, как альтернатива химическому травлению……. 61

Т.А. Журин, Э.В. Комов, С.М. Шандаров, М.Г. Кистенева
Анализ спектров оптического поглощения в легированном медью кристалле ниобата лития……. 64

А.П. Зажогин, Н.А. Орехова, А.О. Пухтеев, Р.А. Харитончик
Исследование влияния состава железных и железно-каменных метеоритов на температуру приповерхностной лазерной плазмы методом ЛАЭМС…… 67

К.Ф. Зноско, С.Д. Лещик, А.А. Лискович
Лазерная абляция цветных металлов сдвоенными наносекундными импульсами YAG:Nd^{3+}-лазера…….. 70
К.Ф. Зноско, А.А. Лискович
Факторы роста эффективности взаимодействия сдвоенных лазерных импульсов с веществом……. 73
К.Ф. Зноско, А.А. Лискович, А.А. Казьмин
Оценка температуры в кратере, образованном наносекундным лазерным излучением 76
Т.В. Коваль, М.С. Воробьёв, П.В. Москвин, Д.А. Шпанов
Формирование температурного поля в поверхности материалов субмиллисекундным модулированным электронным пучком, генерируемым в источнике с плазменным катодом…….. 79
В.С. Ковивчак
Воздействие мощного ионного пучка наносекундной длительности на полимерные материалы……. 82
В.А. Кот
Задача о проникновении в твердое тело потока лучистой энергии (волна Маршака)… 85
В.А. Кот
Лучистая теплопроводность в телах с переменной во времени температурой поверхности…….. 89
А.А. Курапцова, А.Л. Данилюк
Зарядовые свойства гетероструктуры TiO_2/Si при облучении солнечным светом…… 93
А.С. Митулинский, С.А. Линник, А.В. Гайдайчук
Возможность внедрения углеродных нанотрубок в структуру пленок поликристаллического алмаза, осаждаемых методом химического газофазного осаждения……. 96
А.В. Назаров, В.С. Черныш, А.Е. Иешкин, Д.С. Киреев
Дифференциальные характеристики распыления поверхности металлов газовыми кластерными ионами……..... 99
В.В. Поплавский, И.Л. Поболь, А.Н. Дробов
Исследование процессов фазообразования при ионно-плазменном азотировании сплавов титана……. 102
П.С. Рощенко, В.С. Волчёк, Ю.П. Снитовский, И.Ю. Ловшенко
Компактная модель кремниевого микростripового детектора…….. 105
Л.Е. Семенова
Резонансное рассеяние при двухфотонном возбуждении в полупроводниках A_2B_6 со структурой вюртцита……... 108
Е.М. Толстопятов, Л.Ф. Иванов, П.Н. Гракович, Л.А. Калинин
Анализ динамики лазерной абляции полимеров…… 111
А.Г. Трафименко, А.В. Кухарев, О.М. Чернаусик, Д.А. Подрябинкин, А.Л. Данилюк
Зарядовые свойства гетероструктуры кремний/графен в контакте с плазмой стационарного разряда…… 115
В.А. Фираго, Н.В. Левкович, О.Р. Людчик, С.Г. Славинский
Непрерывный спектральный контроль лазерных процессов модификации прозрачных материалов……... 118

М.А. Шевченко, С.Ф. Уманская, А.Д. Кудрявцева, К.И. Земсков, Н.В. Чернега
Увеличение эффективности люминесценции суспензии микрокристаллов при замораживании…… 121

Секция 2
Радиационные эффекты в твердом теле

A.G. Kochur, A.P. Chaynikov, A.I. Dudenko
Reemission of Energy by Ionized Atoms during the Cascade Decay of Inner-Shell Vacancies…… 124

A.P. Chaynikov, A.G. Kochur, A.I. Dudenko, V.A. Yavna
Monte Carlo Simulation of Energy Reemission by a Gold Nanoparticle under Photon Irradiation…….. 127

Xiaoyun Le, Xiang Yu, Shijian Zhang, Mofei Yu
X-Ray Analysis of IPIB Instability and IPIB Irradiation Influences on Target Surface Microstructure…… 130

Alexey Markov, Evgenii Yakovlev
Heating of Materials with a Wide Class of Pulsed Electron Beams……. 133

E.V. Teterukov, V.V. Uglov, A.K. Kuleshov, E.A. Kolesnikova, D.P. Rusalsky
Modeling of Temperature Fields and Track Formation in Indium Antimonide during Irradiation with High-Energy Krypton Ions……. 136

Yiming Wang, Xin Wang, Chunling Xu, Bo Yu
Effect of Nitrogen Ion Implantation on the Elavated Temperature Fatigue of Shot-peened Titanium Alloy…… 139

И.И. Азарко, Ю.В. Сидоренко, И.А. Карпович, О.В. Игнатенко, Г.В. Шаронов, Г.А. Гусаков
Влияние электронного облучения на трансформацию азотсодержащих дефектов в HPHT алмазах…….. 142

Б.С. Аманжулов, И.А. Иванов, А.Е. Рыскулов, А.Е. Курахмедов, Е.О. Унгарбаев
Термодинамические параметры высокоэнтропийных сплавов CoCrFeNi и CoCrFeMnNi, облученных ионами He^{2+}……. 145

В.И. Белько
Модель формирования кластеров дефектов в ионно-облученном кремнии: усеченная версия……..…….. 149

Д.И. Бринкевич, Е.В. Гринюк, В.С. Просолович, В.В. Колос, О.А. Зубова
Радиационно-индуцированные процессы в пленках негативного фоторезиста на монокристаллическом кремнии…….. 152

Д.И. Бринкевич, Е.В. Гринюк, В.С. Просолович, В.В. Колос, О.А. Зубова, С.Б. Ластовский
Спектры нарушенного полного внутреннего отражения облученных электронами пленок полиимида…… 155

Н.И. Горбачук, Н.А. Поклонский, Е.А. Ермакова, С.В. Шпаковский
Спектроскопия DLTS структур Al/SiO_2/*n*-Si, облученных ионами гелия…….. 158

С.В. Злоцкий, И.Д. Приходько, И.С. Микитюк
Микроструктура поверхности наноструктурированных покрытий ZrN/Si_3N_4, облученных ионами гелия…….……. 161

Н.М. Кащенко, М.П. Кащенко
Массивные электронные пары как объект радиационного материаловедения…….. 164

А.Л. Козловский
Изучение процессов радиационного охрупчивания и процессов полиморфных превращений в ZrO_2 керамиках…….. 168
Ш.К. Кучканов, Х.Б. Ашуров, Б.М. Абдурахманов, М.М. Адилов, С.Е. Максимов, Ш. Махмудов, А.И. Камардин
Влияние нейтронного облучения и ионной обработки на генерацию ЭДС и носителей зарядов в эпитаксиальных плёночных кремниевых p-n-структурах…… 171
С.Б. Ластовский, В.Б. Оджаев, А.Н. Петлицкий, В.С. Просолович, Е.В. Точилин, Д.В. Шестовский, В.Ю. Явид, Ю.Н. Янковский
Особенности изменения барьерной ёмкости p-i-n-фотодиодов при облучении γ-квантами ^{60}Co…….. 174
И.Ф. Медведева, В.П. Маркевич, Е.А. Фадеева, Д.А. Огородников
Влияние предварительных термообработок на процессы радиационного дефектообразования в кристаллах p-Si……. 177
С.А. Мискевич, А.Ф. Комаров, В.Н. Ювченко, А.П. Ермолаев, С.В. Шпаковский, Ю.В. Богатырёв, Г.М. Заяц
Влияние облучения электронами с энергией 4 МэВ на рабочие характеристики кремниевых биполярных транзисторов……. 180
М.А. Мокеев, М.С. Воробьёв, С.Ю. Дорошкевич, М.С. Торба, Р.А. Картавцов
Исследование адгезионных свойств пленок полиэтилена, модифицированных электронным пучком в атмосфере…… 183
А.А. Никольская, Д.С. Королев, А.Н. Михайлов, А.В. Кудрин, В.Н. Трушин, П.А. Юнин, М.Н. Дроздов, А.А. Конаков, А.А. Ревин, Е.В. Окулич, Д.И. Тетельбаум
Некоторые особенности ионной имплантации в сверхширокозонном полупроводнике β-Ga_2O_3……. 186
А.П. Одринский
Исследование термоделокализации заряда монокристалла $TlGaSe_2$ в области температуры 220-260 К……... 189
Б.Л. Оксенгендлер, С.Х. Сулейманов, Н.Н. Никифорова, А.Ф. Зацепин, А.С. Дорошкевич, Ж. Мезенцева, С.Е. Максимов, Х.Б. Ашуров
Влияние хиральной структуры объектов на радиационные эффекты…… 192

Секция 3
Влияние излучений на структуру и свойства материалов

E.A. Kolesnikova, E.V. Teterukov
Effect of Krypton Irradiation on the Surface Morphology of Indium Antimonide Films on Gallium Arsenide Substrates……. 195
Azamat Ryskulov, Igor Ivanov, Bauyrzhan Amanzhulov, Alisher Kurakhmedov, Mikhail Koloberdin
Structure and phase composition of WNb alloy formed by compression plasma flows impact……. 198
Ting Wang, I.N. Parkhomenko, F.F. Komarov
Effect of Pulsed Laser Annealing on Optical Properties of Silicon Implanted with Selenium and Manganese…….. 202
И.Ж. Бунин, М.В. Рязанцева, И.А. Хабарова
Влияние низкотемпературной плазмы диэлектрического барьерного разряда в воздухе на поверхностные и технологические свойства природного перовскита…… 205

С.А. Вабищевич, Н.В. Вабищевич, Д.И. Бринкевич, Ю.Н. Янковский
Прочностные и адгезионные свойства пленок позитивного фоторезиста ФП9120, имплантированных ионами серебра……. 209
Н.Г. Валько, В.М. Анищик, Д.И. Богдевич
Исследование влияния рентгеновского излучения на коррозионную стойкость стирол-акриловых лакокрасочных покрытий……... 212
Н.Г. Валько, А.В. Касперович, В.В. Боброва, Н.С. Рагожкин
Влияние рентгеновского излучения на упруго-прочностные свойства NBR эластомеров…….. 215
В.Н. Василец, Ю.О. Веляев, Н.А. Торхов, Л.В. Потопахин, А.А. Мосунов, М.П. Евстигнеев
Модифицирование ортопедических полимерных материалов под действием вакуумного ультрафиолетового излучения…… 218
П.Н. Дегтяренко, В.А. Скуратов, А.В. Овчаров, А.М. Петржик, В.К. Семина, С.Ю. Гаврилкин, М.С. Новиков, А.Ю. Малявина
Влияние облучения ионами Xe с энергией 167 МэВ на сверхпроводящие свойства ВТСП лент 2-го поколения…….. 221
И.Г. Дьячкова, Д.А. Золотов, А.С. Кумсков, И.С. Волчков, В.В. Берестов, Е.В. Матвеев
Особенности карбонизации образцов хлопкового пуха с помощью микроволнового излучения…….. 224
Д.В. Есипенко
Структурно-фазовые изменения в титане после плазменной обработки и высокотемпературного отжига…… 227
М.О. Ефимов, В.Е. Громов, Ю.Ф. Иванов, Ю.А. Шлярова, И.А. Панченко
Анализ изменения механических и трибологических свойств поверхностного слоя высокоэнтропийного сплава Al-Cr-Fe-Co-Ni, модифицированного электронно-ионно-плазменной обработкой…… 230
М.В. Жидков, Е.В. Голосов, Г.В. Потемкин, М.Ю. Газизова, С.К. Павлов
Влияние исходного состояния на структуру поверхностного слоя стали после воздействия мощного импульсного ионного пучка…… 233
М.Н. Жукова, О.В. Мильчанин, Л.С. Новиков, В.Н. Черник
Облучение атомарным кислородом полимерных композитов на основе углеродных наноструктур для создания антибликовых покрытий…… 236
И.А. Иванов, В.В. Углов, А.Е. Рыскулов, Б.С. Аманжулов, А.Е. Курахмедов, Е.О. Унгарбаев
Изучение сегрегации высокоэнтропийных сплавов CoCrFeNi и CoCrFeMnNi при облучении гелием…….. 239
Я.А. Ковалёва
Физико-механические свойства политетрафторэтилена после длительной лазерной абляции…… 243
М.О. Коваленко, И.В. Кондрусь
Имплантация ионов криптона в поверхностный слой высокоэнтропийного сплава HfNbZrTi и сплава V-4Cr-4Ti……. 246
Ж.К. Койшыбаева, С.К. Павлов, Ф.В. Конусов, Д.В. Сиделёв, А.Р. Насырбаев, Д.Л. Чешев, Р.М. Гадиров, В.А. Тарбоков, Е.Ф. Полисадова, А.Т. Акилбеков
Радиационная стойкость тонких плёнок оксида галлия к короткоимпульсному ионному воздействию……. 249

И.В. Кондрусь, М.О. Коваленко
Влияние облучения ионами криптона на структурно-фазовое состояние высокоэнтропийных сплавов на основе NiCoFeCrMn…… 254
Е.А. Корнеева, В.А. Скуратов, А.С. Сохацкий, А.М. Корсунский, А.И. Салимон, Е.С. Статник, П.А. Сомов, Т.Н. Вершинина
Механические свойства сталей, облученных быстрыми тяжелыми ионами: in situ испытания микроколон…… 257
Е.А. Крутилина, М.И. Терешко
Окислительная стабильность твердого сплава Т15К6, легированного цирконием в результате высокоэнергетического плазменного воздействия…… 261
А.Е. Лигачев, М.В. Жидков, Г.В. Потемкин, С.К. Павлов, В.А. Тарбоков, Е.В. Голосов
Влияние мощного импульсного ионного пучка на топографию поверхности пирографита и кремния…… 264
О.Р. Людчик, М.В. Лобанок
Влияние параметров лазерной обработки на характеристики рассеивающих массивов дефектов в стекле……..... 267
О.М. Марченко, А.П. Яковлев, Д.К. Миннебаев, Д.С. Киреев, А.А. Шемухин, А.П. Евсеев, А.С. Ерофеев, А.Д. Шпорин
Особенности образования ионно-индуцированного микрорельефа на поверхности полидиметилсилоксана…… 270
С.И. Миколуцкий, Т.В. Малинский, Р.Р. Хасая, Ю.В. Хомич
Воздействие УФ лазерных наносекундных импульсов на поверхность хромовой бронзы…… 273
О.В. Мильчанин, Ф.Ф. Комаров, М.А. Моховиков, И.С. Роговая, И.Н. Пархоменко, Н.Н. Коваль, А.Д. Тересов, О.В. Королик, E. Wendler
Структура и оптические свойства кремния, гипердопированного атомами индия и мышьяка: эффект электроннолучевого отжига…….. 276
Ф.Ю. Мисиюк, Н.И. Волынец, Г.В. Горохов, Е.В. Точилин, Г.В. Голубцов, М.А. Казакова
Влияние облучения γ-лучами на свойства композитных систем AgNi/МУНТ-полиметилметакрилат…….. 279
В.В. Могильный, В.С. Степура, Э.А. Храмцов, А.П. Шкадаревич
Модификация фазовых свойств слоев полимера фотопревращениями боковых антраценовых групп…… 282
Н.И. Мороз
Модификация структуры и свойств кремнистой электротехнической стали ускоренными электронами……..... 285
Т.В. Панова, В.С. Ковивчак, Т.В. Черникова
Влияние облучения мощным ионным пучком наносекундной длительности на атмосферную коррозию магния…….. 288
И.Н. Пархоменко, Л.А. Власукова, А.С. Камышан, И.Д. Парфимович, В.Н. Черник
Воздействие кислородной плазмы и УФ-излучения на оптические свойства пленок оксида индий-олово на стекле…… 291
Н.И. Поляк, В.М. Анищик, А.Е. Лигачев, Г.В. Потемкин, С.К. Павлов
Модификация структуры и фазового состава поверхностного слоя стали мощным импульсным ионным пучком…… 294

М.А. Порфирьев, Ю.Ф. Иванов, В.Е. Громов, Ю.А. Шлярова, Р.Е. Крюков
Тонкая структура рельсов из заэвтектоидной стали при эксплуатации……. 298
И.А. Романов, Ф.Ф. Комаров, E. Wendler
Влияние дозы имплантации на электрофизические свойства диоксида кремния, имплантированного высокими дозами ионов олова……. 301
Т.В. Свиридова, В.Б. Оджаев, Д.В. Свиридов
Окислительная активность пленочных гетерооксидных композитов на основе дисперсного TiO_2 в условиях естественного освещения переменной интенсивности.. 304
Е.Н. Степанова, Г.П. Грабовецкая, М.А. Кругляков, Р.С. Лаптев, А.Д. Тересов
Влияние облучения импульсным электронным пучком на структуру и механические свойства сплава системы Zr-Nb-H……. 307
А.Д. Тересов, В.В. Денисов, Н.Н. Коваль, Н.А. Ратахин, А.Н. Шмаков
О результатах выполнения проекта «In situ методы синхротронных исследований многослойных функциональных структур с уникальными параметрами и свойствами, созданных методом пучково-плазменной инженерии поверхности»…… 310
А.К. Федотов, И.Е. Тысченко, В.Ю. Слабухо, Ю.А. Федотова
Механизм электронной проводимости пленок SiO_2, имплантированных большими дозами ионов In^+ и Sb^+……. 314
В.А. Черемных, Г.Г. Волокитин, А.А. Клопотов, Д.А. Иванова
Модификация поверхности образцов из кедра при плазменной обработке…… 317
Н.Н. Черенда, Н.В. Бибик, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий
Теплоперенос в эвтектическом силумине, подвергнутом воздействию компрессионными плазменными потоками…….. 320
Н.Н. Черенда, А.Б. Петух, Д.П. Русальский, А.К. Кулешов, В.В. Углов, И.А. Солодухин, С.Н. Григорьев, А.А. Верещака, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий
Модификация рельефа поверхности титанового сплава при плазменном воздействии 323
Н.Н. Черенда, С.А. Толкачёв, Н.В. Бибик, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий
Изменение состава, структуры и свойств сплава Al-22Si с покрытием хрома при воздействии компрессионных плазменных потоков……. 326
В.В. Шевелева, В.И. Шиманский
Структурно-фазовые превращения в сплаве Zr-Nb после плазменной обработки и высокотемпературного окисления……..... 329
В.И. Шиманский, А.С. Довгалюк
Формирование сплавов на основе вольфрама и меди с помощью компрессионных плазменных потоков……. 332
А.Д. Шпорин, О.М. Марченко, А.П. Евсеев, Е.А. Воробьева, Ю.В. Балакшин, Д.К. Миннебаев, А.А. Шемухин
Влияние радиационно-индуцированных дефектов на структуру и электрофизические свойства многостенных углеродных нанотрубок……..... 335
И.В. Щемеров, А.Я. Поляков, А.А. Васильев, А.И. Кочкова
Наблюдение замедленной фотопроводимости в Ga_2O_3 после обработки в водородной плазме..... 338
И.В. Щемеров, П.Б. Лагов, С.П. Кобелева, В.Д. Кирилов
Оптимизация переходных характеристик выпрямительных диодов путем облучения высокоэнергетическими электронами…… 341

Секция 4
Наноматериалы: формирование и свойства при воздействии излучений

Lizaveta Dronina, Nikolai Kovalchuk, Ivan Komissarov, Evgenii Lutsenko, Aliaksandr Danilchyk, Serghej Prischepa
Electrophysical Characteristics of Photodetector Based on Single Walled Carbon Nanotubes/Silicon Heterojunction…….. 344

I. Tashlykova-Bushkevich, I. Stoliar, A. Bobryk
Formation and Properties of Island Aluminum-Iron Alloy Nanometer Films at Ion-Assisted Deposition on Glass…… 347

А.В. Аксючиц, О.М. Чернаусик
Формирование гидрофобного покрытия на поверхности стекла…… 350

И.И. Ащеулов, Б.В. Ронишенко, С.Н. Терехов
Модификация фолиевой кислоты для повышения её сигнала гигантского комбинационного рассеяния на серебряных наноструктурах…….. 353

В.В. Базаров, Е.М. Бегишев, В.Ф. Валеев, И.Р. Вахитов, А.И. Гумаров, А.Л. Зиннатуллин, А.З. Киямов, В.И. Нуждин, Р.И. Хайбуллин
Структурные, магнитные и электрические свойства эпитаксиальных пленок TiO_2 с имплантированной примесью кобальта…….. 356

Н.А. Босак, П.В. Шпак, А.Н. Чумаков, Л.В. Баран, В.В. Малютина-Бронская, В.С. Дробуш, А.С. Кузьмицкая
Морфология поверхности, оптические и электрофизические свойства пленок Nb_2O_5 359

М.Ю. Газизова, М.В. Жидков, Н.А. Смирнов, С.И. Кудряшов
Влияние фемтосекундной лазерной обработки в различных средах на структуру и трибологические свойства покрытия TiN…….. 363

П.И. Гайдук
Лазерно-индуцированные ячеистые наноструктуры как платформа для гетероэпитаксии SiC/Si…… 366

В.Д. Живулько, А.В. Мудрый, И.Д. Мялик, М.В. Якушев, М.А. Сулимов
Фотолюминесценция тонких пленок $Cu(In,Ga)Se_2$, имплантированных низкоэнергетическими ионами водорода…….. 369

Д.Л. Загорский, И.М. Долуденко, Г.В. Горохов, Н.И. Волынец, О.Г. Поддубская, Д.С. Быченок
Получение металл-полимерных композитов и исследование их пропускания в микроволновом диапазоне…….. 372

Д. Загорский, И. Долуденко, Д. Хайретдинова, С. Луккарева, О. Жигалина, Н. Перов, Ю. Алёхина, В. Овчинников, В. Каневский, А. Муслимов
Получение нанопроволок на основе трековых мембран, их магнитные и радиационные
свойства……. 375

Д. Загорский, И. Долуденко, С. Чигарев, Л. Фомин, В. Криштоп, Е. Вилков
Исследование возможности создания генераторов и приемников ТГц излучения на базе массива гетерогенных магнитных нанопроволок……. 378

А.Д. Замковец, Л.В. Баран, А.С. Кузьмицкая, В.В. Малютина-Бронская, И.Ю. Фролов
Влияние отжига на оптические и электрофизические свойства наноструктур серебра. 381

С.П. Зенкин, А.В. Гайдайчук, В.А. Булах, С.А. Линник
Влияние добавки MgO на структуру и физические свойства высокоэнтропийной керамики HfZrCeYO……. 385
С.П. Зимин, М.С. Тиванов, Н.Н. Колесников, И.И. Амиров, Л.А. Мазалецкий, В.В. Наумов, Л.С. Ляшенко, О.В. Королик
Деградация наноструктур PbS, сформированных методом ионно-плазменной обработки…….. 388
Ю.Ф. Иванов, В.В. Шугуров, И.И. Ажажа, Е.А. Петрикова, О.С. Толкачев
Аморфно-кристаллические покрытия на основе Al-Mg-B, сформированные ионно-плазменным методом……... 392
С.В. Константинов, И.В. Чижов, В.А. Зайков
Влияние добавок меди, кремния и углерода на микромеханические свойства покрытий TiAlN для космической техники……... 395
Д.С. Королев, К.С. Матюнина, А.А. Никольская, Р.Н. Крюков, А.И. Белов, А.Н. Михайлов, А.А. Сушков, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум
Исследование свойств ионно-синтезированных нановключений оксида галлия…….. 398
А.В. Кушнеров, В.А. Кукареко
Фреттинг-изнашивание наноструктурных покрытий TiZrN, нанесенных методом магнетронного распыления……. 401
А.А. Леонов, Ю.А. Денисова, В.Н. Тищенко, М.В. Савчук
Повышение износостойкости штамповой стали Х12МФ путем комбинированной ионно-плазменной обработки……. 405
А.А. Леонов, В.М. Савостиков, В.В. Денисов, Ю.А. Денисова, А.Б. Скосырский, М.В. Савчук
Свойства вакуумно-дуговых покрытий составов (Zr или Cr + TiBSiNi)N, полученных в пучково-плазменном образовании……... 408
М.Г. Лукашевич, Ю.А. Бумай, Лю Динчен, А.В. Ющик, Н.М. Лядов, И.А. Файзрахманов, Р.И. Хайбуллин
Особенности гальваномагнитных явлений в тонких пленках железа, полученных на кварцевых подложках методом ионно-ассистированного осаждения……. 411
О.М. Михалкович, С.М. Барайшук, Т.М. Ткаченко
Исследование свойств пленки на основе Mo на подложке Si для создания тонкопленочного ИК-излучателя…… 414
А.В. Мудрый, В.Д. Живулько, В.А. Зиновьев, А.Ф. Зиновьева, Ж.В. Смагина, А.В. Двуреченский
Фотолюминесценция квантовых точек Ge/Si при эпитаксии из ионно-молекулярных пучков…… 417
Е.Н. Муратова, А.А. Шемухин, Ю.В. Балакшин, А.П. Евсеев, В.А. Мошников
Взаимодействие ионного излучения с нанопористыми матрицами из анодного оксида алюминия……..... 420
А.И. Мухаммад, П.И. Гайдук
Плазмонное поглощения ИК излучения в структурах с островковым поверхностным слоем…….. 423
Е.А. Невар, М.И. Неделько, Н.А. Босак, Н.В. Тарасенко
Плазменный синтез кремниево-углеродных композитов для анодов литий-ионных аккумуляторов…….. 426
А.Ю. Панарин, И.И. Ащеулов, С.Н. Терехов
Эффективность усиления сигнала ГКР для разнозаряженных аналитов, адсорбированных на поверхности нанокомпозитов гидроапатит-серебро…… 430

Н.В. Полонский, М.В. Лобанок, П.И. Гайдук
Фотоэлектрические характеристики гетероперехода n-3C-SiC/n-Si…….. 433
В.Ю. Слабухо, А.К. Федотов, Ю.А. Федотова
Прыжковая проводимость в слоях SiO_2, имплантированных ионами In^+ и Sb^+……. 436
В.А Стратанович, В.А. Шелестова, В.М. Макаренко, Е.М. Толстопятов, Л.Ф. Иванов, Д.В. Брель
Влияние технологических режимов на скорость роста фторполимерных слоев при плазменной полимеризации октафторциклобутана…….. 439
М.С. Сыртанов, Е.Б. Кашкаров, Д.Г. Кроткевич, Н. Травицкий
Ламинированные $Nb/Ti_3Al(Si)C_2$-TiC композиты: анализ структурно-фазового состояния, механические свойства, in situ дифракционные исследования на источнике синхротронного излучения…… 444
Н.Н. Тарасенко, С.Т. Пашаян, В.М. Анищик, А.В. Буцень, В. Корнев, Н.В. Тарасенко
Формирование оксидных наноструктур меди методом лазерной абляции в жидких средах…… 449
Д.А. Ташмухамедова, А.А. Абдуваитов, М.Б. Юсупжанова, Х.Х. Болтаев, Б.Е. Умирзаков
Получение ультратонких контактов на поверхности полупроводников…… 452
И.Е. Тысченко, Ч. Сы, С.Г. Черкова, В.П. Попов
Фотолюминесценция и распределение атомов в пленках SiO_2, имплантированных ионами In^+ и As^+……... 455
И.Е. Тысченко, Ж. Чжан, А.К. Гутаковский, В.И. Вдовин, В.А. Володин, В.П. Попов
Формирование фаз в структурах кремний-на-изоляторе, имплантированных ионами In^+ и Sb^+……. 458
А.А. Хомич, О.С. Кудрявцев, М.В. Козлова
Спектры комбинационного рассеяния радиационно-модифицированных алмазов и детонационных наноалмазов……... 461
Л.С. Хорошко, А.В. Баглов, О.В. Королик
Межионное взаимодействие тербия в кубическом кристаллическом окружении…….. 464
В.В. Чаевский, В.В. Жилинский, В.П. Казаченко
Формирование и свойства АПУ/TiN покрытий на твердом сплаве…… 467

Секция 5
Методы, оборудование, плазменные и радиационные технологии

Long Gu, Jinyang Li, Xingkang Su
Advance Particle Radiotherapy Technology – BNCT & PT from Ray System Corporation 471
Andrey Stepanov, Sergey Pavlov, Vladislav Tarbokov, Fedor Konusov, Maksim Serebrennikov
The Ion Emission from the Plasma Formed in Ferroelectric Source…… 480
Б.Н. Азаматов, А.А. Борисов, Д. Калиев, Б. Маратулы, С.В. Плотников, С.О. Руденко
Магнетронное напыление покрытий на основе меди с контролируемым выделением антибактериальных веществ…… 483
А.А. Андронов, Д.Б. Золотухин, А.В. Тюньков, Ю.Г. Юшков
Исследование характеристик покрытий на основе бора, синтезируемых электронно-лучевым методом…… 487

Ж.Т. Бугыбай, Н.К. Романова, Ш.Х. Гизатулин, М.Т. Айткулов, А.А. Шаймерденов
Расчётно-экспериментальное моделирование облучательного устройства, предназначенного для формирования равномерного нейтронного поля……. 491
Р.Е. Гафаров, В.В. Шеховцов, О.Г. Волокитин, Г.Г. Волокитин
Синтез муллита методом плазменного плавления алюмосиликатных порошков……. 494
В.К. Гончаров, М.В. Пузырёв
Режимы формирования наноструктур из лазерно-плазменного источника ионов при пониженных потенциалах управляющего электрического поля……. 497
Занько А.И., Котов Д.А., Колос В.В., Логунов К.Т., Леонович Н.В.
Импульсное реактивное магнетронное напыление термочувствительных пленок оксида ванадия…….. 500
Д.А. Золотов, И.Г. Дьячкова, О.М. Жигалина, Д.Н. Хмеленин, В.В. Лабис
Рентгеновские и электронно-микроскопические исследования эмиссии металлических частиц с поверхностей дентальных имплантатов……... 504
Я.В. Зубавичус, Е.Б. Левичев, В.И. Бухтияров
Статус реализации проекта создания источника синхротронного излучения ЦКП «СКИФ» в наукограде Кольцово Новосибирской области…..…… 507
Н.Н. Коваль, Ю.Х. Ахмадеев, В.В. Денисов, М.С. Воробьев, В.Н. Девятков, Е.В. Островерхов, С.С. Ковальский, В.В. Яковлев
Ионно-плазменные, электронно-пучковые и комплексные установки для модификации поверхности твердых тел……..... 510
Т.В. Коваль, С.С. Ковальский, Е.В. Островерхов
Генерация плазмы в сильноточном тлеющем разряде с полым цилиндрическим катодом с использованием двух источников электронов…… 514
А.С. Коломийцев, А.В. Котосонова
Технология формирования острия зондов для сканирующей ближнепольной оптической микроскопии методом фокусированных ионных пучков……. 518
В.К. Ксеневич, М.А. Самарина, В.А. Доросинец, Е.Г. Щур, Д.В. Адамчук, Г. Абдурахманов
Синтез аморфных и поликристаллических пленок оксидов олова для применений в качестве термоэлектрических материалов…… 521
А.Я. Лейви, Е.Ф. Фомина, Е.В. Яковлев
Способ нанесения тонких металлических покрытий при обработке интенсивными потоками энергии…… 524
Н.В. Леонович, А.И. Занько
Реактор плазмохимического осаждения алмазоподобных углеродных покрытий…..... 527
С.А. Максименко, Д.В. Адамчук, М.И. Демиденко, О.Г. Поддубская, В.К. Ксеневич
Плазменные покрытия из пироуглерода, легированного бором: синтез и структурные свойства…… 530
С.А. Максименко, Д.В. Адамчук, М.И. Демиденко, Г.Ю. Дробышев
Рентгеноконтрастность легированного бором пиролитического углерода…… 533
А.М. Назаров, А.И. Камардин, Ш.У. Пулатов, А.Х. Шарипов
Исследование параметров оксидных металлических покрытий, полученных ионно-плазменным методом……... 536

А.Е. Овсенёв, М.В. Гладких, Н.В. Смольников, М.Н. Аникин, И.И. Лебедев, А.Г. Наймушин
Экспериментальное определение плотности нейтронного потока 4-го канала циклического ускорителя Р7-М…….. 539
М.П. Патапович, М. А. Малец, Н.Х. Чинь, Н.А. Лапцевич
Особенности напыления многокомпонентных наноструктур на металлическую поверхность сдвоенными лазерными импульсами с целью создания газочувствительных сенсоров…… 542
В.Е. Рогалин, В.Ю. Железнов, Т.В. Малинский, Ю.В. Хомич, Е.Е. Ашкинази, Д.Н. Совык, Е.В. Заведеев, С.В. Федоров, А.П. Литвинов
Обработка сплава WC-Co наносекундными ультрафиолетовыми лазерными импульсами перед нанесением алмазного покрытия……. 545
А.В. Тюньков, Д.Б. Золотухин, Ю.Г. Юшков
Влияние азотирования в плазме электронного пучка на структурно-фазовый состав поверхности стали 40Х…… 548
А.В. Тюньков, Ю.Г. Юшков, Д.Б. Золотухин
Электронно-лучевой синтез в форвакууме и магнитные свойства тонкопленочного никелевого покрытия……... 552
В.В. Шекелевский, К.Т. Логунов, Д.А. Котов
Равномерность осаждаемых ультратонких покрытий, формируемых методом магнетронного распыления……. 556
В.В. Шеховцов, Н.К. Скрипникова, А.Б. Улмасов, О.А. Кунц
Синтез материалов на основе соединения MgO-Al_2O_3-SiO_2 методом плазменной плавки……..... 560

Авторский указатель..... 563

CONTENTS

On the Occasion of Centenary of the Birth of Doctor of Physical and Mathematical Sciences Anton Antonovich Labuda …….. 28

Section 1
Processes of Radiation and Plasma Interaction with Solids

A.V. Borzdov, V.M. Borzdov, A.N. Petlitsky
Monte Carlo Simulation of Current Photoresponce in Silicon Photodiode……..…….... 30

V.I. Shymanski, Zhang Zeyu
Thermal Effect and Stress Simulation in Zirconium after Pulsed Plasma Impact…….. 33

I.I. Azarko, Yu.A. Bumay, Lyu Dinchen, Yu.V. Sidorenko, M.G. Lukashevich, V.B. Odzaev
Modification of Optical Characteristics of Polyimide Films in Serial Boron and Nitrogen Ion Implantations…… 36

A.V. Aksiuchyts, D.A. Kotov, B.Z. Hamadneh, K.K. Zheliaznova
Increase the Ceramic Substrates Surface Hydrophilicity by Treatment in Plasma at Atmospheric Pressure…….. 39

Evgeny R. Burmistrov, Lev P. Avakyants
Temporal Forms of Terahertz Pulses Generated using Led's Heterostructures with $In_xGa_{1-x}N$/GaN Multiple Quantum Wells……. 42

V.N. Varyukhin, V.V. Malashenko, T.I. Malashenko
Effect of Laser Irradiation on Inelastic Processes in Aged Alloys…….. 45

Sergey Vasiliev, Aleksey Ivanov, Edgar Karpovich, Anastasiya Sitkevich
Heating of Surfaces of Metals under Action of Laser Pulses with Complicated Temporal Form…… 48

E.S. Voropay, M.N. Kovalenko, N.A. Alekseenko, A.P. Zajogin
Investigation of the Influence of the Ablation Angle on the Deposition Processes of Gas-Sensitive Nanofilm Resistors from Copper Oxides during Laser Spraying of Copper in Air Atmosphere……. 51

E.S. Voropay, M.N. Kovalenko, N.A. Alekseenko, A.P. Zajogin
Investigation of the Influence of the Ablation Angle on the Deposition Processes of Gas-Sensitive Nanofilm Resistors from Copper Oxides Doped with Iron during Laser Spraying of Copper and Iron in Air Atmosphere…… 55

E.S. Voropay, M.N. Kovalenko, N.A. Alekseenko, L.V. Markova
Investigations of the Influence of the Process of Redeposition of Oxides of Cu and Al on the Rate of Punching of a Target by Twin Laser Pulses……... 58

V.Yu. Zheleznov, T.V. Malinskiy, Yu.V. Khomich, V.E. Rogalin, S.A. Filin
Laser Etching of Metals and Semiconductors as an Alternative to Chemical Etching…… 61

Timofey Zhurin, Eduard Komov, Stanislav Shandarov, Marina Kisteneva
Study of Optical Absorption Spectra in a Copper-Doped Lithium Niobate Crystal…… 64

A.P. Zajogin, N.A. Arekhava, A.O. Pukhteev, R.A. Charitonchik
Investigations of the Influence of the Composition of Iron and Iron-Stone Meteorites on the Temperature of Near-Surface Laser Plasma by the LAEMS Method……. 67

K.F. Znosko, S.D. Leshchyk, A.A. Liskovich
Laser Ablation of Non-Ferrous Metals by Double Nanosecond Pulses of YAG:Nd^{3+} Laser 70

K.F. Znosko, A.A. Liskovich
Factors of Growth in the Efficiency of Interaction of Dual Laser Pulses with Substance….. 73

K.F. Znosko, A.A. Liskovich, A.A. Kazmin
Estimation of the Temperature in the Crater Formed Nanosecond Laser Radiation…… 76
Tamara Koval, Maxim Vorobyov, Pavel Moskvin, Dmitry Shpanov
Formation of a Temperature Field in the Surface of Materials by a Submillisecond Modulated Electron Beam Generated in a Source with a Plasma Cathode……. 79
V.S. Kovivchak
Effects of a High-Power Ion Beam of Nanosecond Duration on Polymeric Materials…… 82
V.A. Kot
Problem on the Penetration of a Radiative Energy Flux into a Solid Body (Marshak Wave) 85
V.A. Kot
Radiative Thermal Conductivity of Bodies with Time-Variable Surface Temperature…….. 89
Hanna Kuraptsova, Alexander Danilyuk
Charging Properties of theTiO_2/Si Heterostructure under Solar Irradiation…… 93
Alexander Mitulinsky, Stepan Linnik, Alexander Gaydaychuk,
The Possibility of Introducing Carbon Nanotubes in the Structure of Polycrystalline CVD Diamond Films……. 96
Anton Nazarov, Vladimir Chernysh, Alexey Ieshkin, Dmitrii Kireev
The Differential Quantities of Metal Surfaces Sputtering by Gas Cluster Ions…….. 99
Vasily Poplavsky, Igor Pobol, Andrey Drobov
Investigation of Phase Formation Processes during Ion-Plasma Nitriding of Titanium Alloys 102
Polina Roshchenko, Vladislav Volchek, Yuri Snitovsky, Ivan Lovshenko
A Compact Model of a Silicon Microstrip Detector……. 105
Ludmila Semenova
Resonant Scattering under Two-Photon Excitation in A_2B_6 Semiconductors with the Wurtzite Structure…… 108
E.M. Tolstopyatov, L.F. Ivanov, P.N. Grakovich, L.A. Kalinin
Dinamics Analysis of Laser Ablation of Polymers……. 111
Anton G. Trafimenko, Andrew V. Kukharev, Olga M. Chernausik, Denis A. Podryabinkin, Alexander L. Danilyuk
Charging Properties of Silicon/Graphene Heterostructure in Contact with Stationary Discharge Plasma……. 115
V.A. Firago, N.V. Levkovich, O.R. Lyudchik, S.G. Slavinsky
Continuous Spectral Control of Laser Processes of Modification of Transparent Materials… 118
M.A. Shevchenko, S.F. Umanskaya, A.D. Kudryavtseva, K.I. Zemskov, N.V. Tcherniega
Increasing Luminescence Efficiency of Microcrystals Suspensions with Freezing…… 121

Section 2
Radiation Effects in Solids

A.P. Chaynikov, A.G. Kochur, A.I. Dudenko, V.A. Yavna
Monte Carlo Simulation of Energy Reemission by a Gold Nanoparticle under Photon Irradiation……. 124
A.G. Kochur, A.P. Chaynikov, A.I. Dudenko
Reemission of Energy by Ionized Atoms during the Cascade Decay of Inner-Shell Vacancies 127
Alexey Markov, Evgenii Yakovlev
Heating of Materials with a Wide Class of Pulsed Electron Beams…….. 130

E.V. Teterukov, V.V. Uglov, A.K. Kuleshov, E.A. Kolesnikova, D.P. Rusalsky
Modeling of Temperature Fields and Track Formation in Indium Antimonide during Irradiation with High-Energy Krypton Ions…… 133
Xiaoyun Le, Xiang Yu, Shijian Zhang, Mofei Yu
X-Ray Analysis of IPIB Instability and IPIB Irradiation Influences on Target Surface Microstructure……. 136
Yiming Wang, Xin Wang, Chunling Xu, Bo Yu
Effect of Nitrogen Ion Implantation on the Elavated Temperature Fatigue of Shot-peened Titanium Alloy…… 139
I.I. Azarko, Yu.V. Sidorenko, I.A. Karpovich, O.V. Ignatenko, G.V. Sharonov, G.A. Gusakov
Effect of Electron Irradiation on the Transformation of Nitrogen-Containing Defects in HPHT Diamonds……. 142
B.S. Amanzhulov, I.A. Ivanov, A. Ryskulov, A.E. Kurakhmedov, Y.O. Ungarbayev
Thermodynamic Parameters of High-Entropy Alloys CoCrFeNi and CoCrFeMnNi Irradiated by He^{2+} Ions……. 145
Viktor Belko
Model of the Formation of Defect Clusters in Ion-Irradiated Silicon: Compact Version…… 149
D.I. Brinkevich, E.V. Grinyuk, V.S. Prosolovich, V.V. Kolos, O.A. Zubova
Radiation-Induced Processes in Negative Photoresist Films on Single-Crystal Silicone…… 152
D.I. Brinkevich, E.V. Grinyuk, V.S. Prosolovich, V.V. Kolos, O.A. Zubova, S.B. Lastovskii
Attenuated Total Reflection Spectra of Electron-Irradiated Polyimide Films…… 155
N.I. Gorbachuk, N.A. Poklonski, K.A. Yermakova, S.V. Shpakovski
Deep-Level Transient Spectroscopy of Al/SiO_2/*n*-Si Structures Irradiated with Helium Ions 158
S.V. Zlotski, I.D. Prikhodko, I.S. Mikityuk
Surface Microstructure of Nanostructured ZrN/Si_3N_4 Coatings Irradiated with Helium Ions 161
Nadezhda Kashchenko, Mikhail Kashchenko
Massive Electron Pairs as Objects of Radiation Materials Science……. 164
A.L. Kozlovskiy
Study of Radiation Embrittlement and Polymorphic Transformations in ZrO_2 Ceramics….. 168
Sh.K. Kuchkanov, Kh.B. Ashurov, B.M. Abdurakhmanov, M.M. Adilov, S.E. Maksimov, Sh. Makhmudov, A.I. Kamardin
Influence of Neutron Irradiation and Ion Treatment on the Generation of EMF and Charge Carriers in Epitaxial Silicon Film p-n-Structures…… 171
S.B. Lastovskii, V.B. Odzaev, A.N. Pyatlitski, V.S. Prosolovich, E.V. Tochilin, D.V. Shestovsky, V.Yu. Yavid, Y.N. Yankovsky
Peculiarities of Changing the Barrier Capacity of p-i-n-Photodiodes under Irradiation with ^{60}Co γ-Quanta…….. 174
I**.F. Medvedeva, V.P. Markevich, E.A. Fadeeva, D.A. Aharodnikau**
Influence of Preliminary Heat Treatments on Processes of Radiation-Induced Defect Formation in p-Si Crystals……... 177
Sergei Miskevich, Alexander Komarov, Vera Yuvchenko, Alexei Ermolaev, Shpakovski Sergei, Yuri Bogatyrev, Galina Zayats
Effect of 4 MeV Electron Irradiation on the Operating Characteristics of Silicon BJTS…… 180
M.A. Mokeev, M.S. Vorobyov, S.Yu. Doroshkevich, M.S. Torba, R.A. Kartavtsov
Research of Adhesive Properties of Polyethylene Films Modified by an Electron Beam in the Atmosphere…… 183

A.A. Nikolskaya, D.S. Korolev, A.N. Mikhaylov, A.V. Kudrin, V.N. Trushin, P.A. Yunin, M.N. Drozdov, A.A. Konakov, A.A. Revin, E.V. Okulich, D.I. Tetelbaum
Some Features of Ion Implantation in Ultrawide Band Gap Semiconductor β-Ga_2O_3…… 186
Andrey P. Odrinsky
Investigation of Charge Thermal Delocalization of Monocrystal $TlGaSe_2$ in the Temperature Region 220-260 K…… 189
B.L. Oksengendler, S.Kh. Suleymanov, N.N. Nikiforova, A.F. Zatsepin, A.S. Doroshkevich, Zh.V. Mezentseva, S.E. Maksimov, Kh.B. Ashurov
Influence of the Chiral Structure of Objects on Radiation Effects…….. 192

Section 3
Radiation Influence on the Structure and Properties of Materials

E.A. Kolesnikova, E.V. Teterukov
Effect of Krypton Irradiation on the Surface Morphology of Indium Antimonide Films on Gallium Arsenide Substrates……... 195
Azamat Ryskulov, Igor Ivanov, Bauyrzhan Amanzhulov, Alisher Kurakhmedov, Mikhail Koloberdin
Structure and Phase Composition of WNb Alloy Formed by Compression Plasma Flows Impact…….. 198
Ting Wang, I.N. Parkhomenko, F.F. Komarov
Effect of Pulsed Laser Annealing on Optical Properties of Silicon Implanted with Selenium and Manganese…… 202
Igor Zh. Bunin, Maria V. Ryazantseva, Irina A. Khabarova
Influence of Low-Temperature Plasma of Dielectric Barrier Discharge in Air on Surface and Technological Properties of Natural Perovskite……. 205
S.A. Vabishchevich, N.V. Vabishchevich, D.I. Brinkevich, Yu.N. Yankouski
Strength and Adhesion Properties of Positive Photoresist FP9120 Films Implanted with Silver Ions…… 209
N.G. Valko, V.M. Anishchik, D.I. Bogdevich
Study of the Influence of X-Ray on the Corrosion Resistance of Styrene-Acryl Paint Coatings……... 212
N.G. Valko, Andrew Kasperovich, V.V. Babrova, N.S. Ragozhkin
Effect of X-Ray Radiation on the Elastic-Strength Properties of NBR Elastomers…… 215
V.N. Vasilets, Yu.O. Velyaev, N.A. Torkhov, L.V. Potopakhin, A.A. Mosunov, M.P. Evstigneev
Modification of Orthopedic Polymer Materials under the Action of Vacuum Ultraviolet Radiation…….. 218
P.N. Degtyarenko, V.A. Skuratov, A.V. Ovcharov, A.M. Petrzhik, V.K. Semina, S.Y. Gavrilkin, M.S. Novikov, A.Y. Maliavina
The Influence of 167 MeV Xe Ion Irradiation on the Superconducting Properties of 2G HTS 221
Irina Dyachkova, Denis Zolotov, Andrey Kumskov, Ivan Volchkov, Valentin Berestov, Egor Matveev
Peculiarities of the Carbonization of Lint Cotton Samples Using Microwave Radiation…… 224
D.V. Esipenko
Structure and Phase Changes in Titanium after Plasma Treatment and High-Temperature Oxidation……. 227

M.O. Efimov, V.E. Gromov, Yu.F. Ivanov, Yu.A. Shlyarova, I.A. Panchenko
Analysis of Changes in the Mechanical and Tribological Properties of the Surface Layer of the Al-Cr-Fe-Co-Ni High-Entropy Alloy Modified by Electron-Ion-Plasma Treatment…… 230
M.V. Zhidkov, E.V. Golosov, G.V. Potemkin, M.Yu. Gazizova, S.K. Pavlov
Influence of the Initial State on the Structure of the Surface Layer of Steel after High-Power Ion Beam Explosure…… 233
Mary Jhukava, O.V. Milchanin, L.S. Novikov, V.N. Chernik
Atomic Oxygen Irradiation of Polymer Composites Based on Carbon Nanostructures for Creating Anti-Reflective Coatings……... 236
I.A. Ivanov, V.V. Uglov, A.E. Ryskulov, B.S. Amanzhulov, A.E. Kurakhmedov, Ye.O. Ungarbayev
Study of Segregation in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi High-Entropy Alloys……. 239
Yaraslava Kavaliova
Physics and Mechanical Properties of PtFe after Prolonged Laser Ablation……... 243
Maksim Kovalenko, Ilya Kondrus
Implantation of Krypton Ions into the Surface Layer of a High-Entropy Hf-Nb- Zr-Ti Alloy and V-4Cr-4Ti Alloy…… 246
Zhanymgul Koishybayeva, Sergey Pavlov, Fedor Konusov, Dmitrii Sidelev, Artur Nassyrbayev, Dmitry Cheshev, Ruslan Gadyrov, Vladislav Tarbokov, Elena Polisadova, Abdirash Akilbekov
Radiation Resistance to Short-Pulsed Ion Irradiation of Thin Gallium Oxide Films……. 249
Ilya Kondrus, Maxim Kovalenko
Effect of Krypton Ion Irradiation on the Structural-Phase State of High-Entropy Alloys Based on Ni-Co-Fe-Cr-Mn…….. 254
E.A. Korneeva, V.A. Skuratov, A.S. Sohatsky, A.M. Korsunsky, A.I. Salimon, E.S. Statnik, P.A. Somov, T.N. Vershinina
Mechanical Properties of the Swift Heavy Ion Irradiated Steels: in Situ Micropillar Compression…… 257
Evgeniya Krutsilina, Maksim Tereshko
Oxidative Stability of T15K6 Hard Alloy Alloyed with Zirconium under High-Energy Plasma Irradiation…… 261
A.E. Ligachev, M.V. Zhidkov, G.V. Potemkin, S.K. Pavlov, V.A. Tarbokov, E.V. Golosov
Influence of a High Power Ion Beam on the Topography and Structure of the Pyrographite and Silicon Surface…….. 264
O.R. Lyudchik, M.V. Lobanok
Photoelectric Characteristics of Barrier Structures 3C-SiC/Si…… 267
O.M. Marchenko, A.P. Yakovlev, D.K. Minnebaev, D.S. Kireev, A.A. Shemukhin, A.P. Evseev, A.S. Erofeev, A.D. Shporin
Features of the Formation of Ion-Induced Microrelief on the Surface of Polydimethylsiloxane……... 270
Sergey Mikolutskiy, Taras Malinskiy, Radmir Khasaya, Yury Khomich
Influence of UV Laser Nanosecond Pulses on the Surface of Chromium Bronze…….. 273
O.V. Milchanin, F.F. Komarov, M.A. Mokhovikou, I.S. Rahavaya, I.N. Parkhomenko, N.N. Koval, A.D. Teresov, O.V. Korolik, Elke Wendler
Structure and Optical Properties of Silicon Hyperdoped with Indium and Arsenic: Effect of Electron Beam Annealing…… 276

P.Y. Misiyuk, N.I. Valynets, G.V. Gorokhov, E.V. Tochilin, G.V. Golubtsov, M.A. Kazakova
Effect of γ-Irradiation on the AgNi/MWCNT-Polymethyl-Metacrylate Composites Properties……. 279
U.V. Mahilny, V.S. Stepura, E.A. Khramtsou, A.P. Shkadarevich
Modification of the Phase Properties of Polymer Layers by Photo-Transformations of Side Anthracene Groups…….. 282
N.I. Moroz
Modification of the Structure and Properties of Electrical Steel by Accelerated Electrons… 285
T.V. Panova, V.S. Kovivchak, T.V. Chernikova
Influence of High-Power Ion Beam Irradiation of Nanosecond Duration on the Atmospheric Corrosion of Magnesium……. 288
Irina Parkhomenko, Liudmila Vlasukova, Alexander Kamyshan, Ivan Parfimovich, Vladimir Chernik
Oxygen Plasma and UV-Radiation Effect on Optical Properties of Indium Tin Oxide Films on Glass…… 291
N.I. Poliak, V.M. Anishchik, A.E. Ligachev, G.V. Potemkin, S.K. Pavlov
Modification of the Structure and Phase Composition of the Steel Surface Layer by a Powerful Pulsed Ion Beam……... 294
M.A. Porfiriev, Yu.F. Ivanov, V.E. Gromov, Yu.A. Shlyarova, R.E. Kryukov
Fine Structure of Haeutectoid Steel Rails during Operation…… 298
Ivan Romanov, Fadei Komarov, Elke Wendler
Electrical Properties of Silicon Oxide Layers Implanted with High Fluences of Tin Ions… 301
T. Sviridova, V. Odzhaev, D. Sviridov
Oxidation Activity of Titania-Based Heterooxide Film Composites under Natural Light Illumination of Varible Intensity……. 304
E.N. Stepanova, G.P. Grabovetskaya, M.A. Kruglyakov, R.S. Laptev, A.D. Teresov
Effect of Irradiation with a Pulsed Electron Beam on the Structure and Mechanical Properties of Zr-Nb-H System Alloy……. 307
Anton Teresov, Vladimir Denisov, Nikolay Koval, Nikolay Ratakhin, Aleksandr Shmakov
On the Results of the Project «In Situ Methods of Synchrotron Investigations of Multilayer Functional Structures with Unique Parameters and Properties Created by the Method of Beam-Plasma Surface Engineering»…… 310
A.K. Fedotov, I.E. Tyschenko, V.Yu. Slabukha, J.A. Fedotova
Electronic Conductivity Mechanism of SiO_2 Films Implanted with High Doses of In^+ and Sb^+ Ions…… 314
V.A. Cheremnykh, G.G. Volokitin, A.A. Klopotov, D.A. Ivanova
Modification of the Surface of Cedar Samples during Plasma Treatment……... 317
N.N. Cherenda, N.V. Bibik, V.M. Astashynski, A.M. Kuzmitski
Heat Transfer in Eutectic Silumin under the Action of Compression Plasma Flows……. 320
N.N. Cherenda, A.B. Petuh, D.P. Rusalsky, A.K. Kuleshov, V.V. Uglov, I.A. Saladukhin, S.N. Grigoriev, A.A. Vereschaka, V.M. Astashinski, A.M. Kuzmitski
Titanium Alloy Surface Relief Modification by Plasma Treatment…… 323
N.N. Cherenda, S.A. Tolkachov, N.V. Bibik, V.M. Astashinski, A.M. Kuzmitski
Changes in Composition, Structure and Properties of the Al-22Si Chromium-Coated Alloy Exposed to Compression Plasma Flows……. 326

V.V. Shevelyova, V.I. Shymanski
Structure and Phase Transformations in Zr-Nb Alloy after Plasma Treatment and High-Temperature Oxidation…… 329
V.I. Shymanski, A.S. Dovgalyuk
Tungsten and Copper Based Alloys Formation by Compression Plasma Flows…… 332
A.D. Shporin, O.M. Marchenko, A.P. Evseev, E.A. Vorobyova, Yu.V. Balakshin, D.K. Minnebaev, A.A. Shemukhin
The Effect of Radiation-Induced Defects on the Structure and Electrophysical Properties of Multi-Walled Carbon Nanotubes…… 335
Ivan Schemerov, Alexander Polyakov, Anton Vasilyev, Anastasia Kochkova
Slow Photoconductivity Relaxation Observation in the Ga_2O_3 Films after Hydrogen Plasma Treatment…… 338
Ivan Schemerov, Petr Lagov, Svetlana Kobeleva, Viktor Kirilov
Optimization of the Transient Characteristics of the Rectifyers under High-Energy Electron Irradiation……. 341

Section 4
Nanomaterials: Formation and Properties under the Influence of Radiation

Lizaveta Dronina, Nikolai Kovalchuk, Ivan Komissarov, Evgenii Lutsenko, Aliaksandr Danilchyk, Serghej Prischepa
Electrophysical Characteristics of Photodetector Based on Single Walled Carbon Nanotubes/Silicon Heterojunction……... 344
I. Tashlykova-Bushkevich, I. Stoliar, A. Bobryk
Formation and Properties of Island Aluminum-Iron Alloy Nanometer-Thick Films at Ion-Assisted Deposition on Glass……..….. 347
Aleksandr Aksiuchyts, Olga Chernausik
Formation of a Hydrophobic Coating on theSurface of Glass……..… 350
Ioann Ascheulov, Bahdan Ranishenka, Sergei Terekhov
Folic Acid Modification to Increase its Surface Enhanced Raman Scattering Signal on Silver Nanostructures……. 353
Valery Bazarov, Evgeniy Begishev, Valery Valeev, Iskander Vakhitov, Amir Gumarov, Almaz Zinnatullin, Airat Kiiamov, Vladimir Nuzhdin, Rustam Khaibullin
The Microstructure, Magnetic and Electric Properties of Epitaxial TiO_2 Films Implanted with Cobalt Ions……. 356
N.A. Bosak, P.V. Shpak, A.N. Chumakov, L.V. Baran, V.V. Malutina-Bronskaya, V.S. Drobush, A.S. Kuzmitskaya
Surface Morphology, Optical and Electrophysical Properties of Nb_2O_5 Films……... 359
M. Gazizova, M. Zhidkov, N. Smirnov, S. Kudryashov
Effect of Femtosecond Laser Processing in Various Media on the Structure and Tribological Properties of Coating Tin…… 363
Peter Gaiduk
Laser-Induced Cellular Nano-Structures: a Platform for SiC/Si Heteroepitaxy……... 366
V.D. Zhivulko, A.V. Mudryi, I.D. Myalik, M.V. Yakushev, M.A. Sulimov
Photoluminescence of $Cu(In,Ga)Se_2$ Thin Films Implanted with Iow Energy Hydrogen Ions 369
D. Zagorskiy, I. Doludenko, G. Gorokhov, N. Valynets, A. Paddubskaya, D. Bychanok
The Obtaining of Metal-Polymer Composites and Investigation of Their Transmittance in Microwave Range…… 372

D. Zagorskiy, I. Doludenko, D. Khairetdinova, S. Lukkareva, O. Zhigalina, N. Perov, Yu. Alechina, V. Ovchinnikov, V. Kanevskiy, A. Muslimov
Obtaining of Nanowires Based on Track Membranes, Their Magnetic and Radiation Properties……. 375
D. Zagorskiy, I. Doludenko, S. Chigarv, L. Fomin, V. Krishtop, E. Vilkov
Investigation of the Possibility of Creating THz Radiation Generators and Receivers Based on an Array of NWS…… 378
A.D. Zamkovets, L.V. Baran, A.S. Kuz'mitskaya, V.V. Malyutina-Bronskaya, I.Yu. Frolov
Effect of Annealing on the Optical and Electrophysical Properties of Silver Nanostructures... 381
Sergei Zenkin, Alexander Gaydaychuk, Vlada Bulakh, Stepan Linnik
Effect of the MgO Addition on the Structure and Physical Properties of the High Entropy HfZrCeYO Ceramics…….. 385
Sergey Zimin, Mikhail Tivanov, Nikolai Kolesnikov, Ildar Amirov, Leonid Mazaletskiy, Viktor Naumov, Liudmila Lyashenko, Olga Korolik
Degradation of PbS Nanostructures Formed by the Method of Ion-Plasma Treatment…….. 388
Yu.F. Ivanov, V.V. Shugurov, I.I. Azhazha, E.A. Petrikova, O.C. Tolkachev
Amorphous-Crystalline Coatings Based on Al-Mg-B Formed by the Ion-Plasma Method… 392
Stanislav V. Konstantinov, Igor V. Chizhov, Valery A. Zaikov
Influence of Copper, Silicon and Carbon Additives on the Micromechanical Properties of TiAlN Coatings for Space Technologies…… 395
D.S. Korolev, K.S. Matyunina, A.A. Nikolskaia, R.N. Kriukov, A.I. Belov, A.N. Mikhaylov, A.A. Sushkov, D.A. Pavlov, D.I. Tetelbaum
Investigation of the Properties of Ion-Synthetized Gallium Oxide Nanoinclusions…… 398
A.V. Kushnerou, V.A. Kukareko
Fretting Wear of Nanostructured TiZrN Coatings Deposited by Magnetron Spraying…… 401
Andrey Leonov, Yuliya Denisova, Vasily Tishchenko, Mikhail Savchuk
Increasing the Wear Resistance of Cr12MoV Die Steel by Combined Ion-Plasma Treatment 405
Andrey Leonov, Viktor Savostikov, Vladimir Denisov, Yuliya Denisova, Anatoly Skosyrsky, Mikhail Savchuk
Properties of Vacuum-ARC Coatings of (Zr or Cr + TiBSiNi)N Compositions Produced in Beam-Plasma Formation……. 408
M.G. Lukashevich, Yu. A. Bumai, L. Dingcheng, A.V. Yuschik, N.M. Lyadov, I.A. Fayzrakhmanov, R.I. Khaibullin
Peculiarities of Galvanomagnetic Effects in Thin Iron Films Formed on Quartz Substrates by the Ion-Assisted Deposition…… 411
O.M. Mikhalkovich, S.M. Baraishuk, T.M. Tkachenko
Investigation of the Properties of Mo-Based Film on Si Substrate for Prepare of Thin-Film Ir Emitter……. 414
A.V. Mudryi, V.D. Zhivulko, V.A. Zinovyev, A.F. Zinovieva, Zh.V. Smagina, A.V. Dvurechenskii
Photoluminescence of Ge/Si Quantum Dots at Epitaxy from Ion-Molecular Beams…….. 417
E.N. Muratova, A.A. Shemukhin, Yu.V. Balakshin, A.P. Evseev, V.A. Moshnikov
Interaction of Ion Radiation with Nanoporous Matrices of Anodic Alumina……. 420
A. Mukhammad, P. Gaiduk
Plasmon Absorption of Ir Radiation in Structures with an Island Surface Layer…… 423

A.A. Nevar, M.I. Nedelko, N.A. Bosak, N.V. Tarasenko
Plasma Assisted Fabrication of Silicon-Carbon Composites for Anodes of Lithium-Ion Batteries……... 426
A.Yu. Panarin, I.I. Ascheulov, S.N. Terekhov
Sers Efficiency for Differently Charged Analytes Adsorbed on the Surface of Hydroxyapatite-Silver Nanocomposites…….… 430
M.V. Palonski, M.V. Lobanok, P.I. Gaiduk
Photoelectric Characteristics of the N-3C-SiC/N-Si Heterojunction……... 433
V.Yu. Slabukho, A.K. Fedotov, J.A. Fedotova
Hopping Conductivity in SiO_2 Layers Implanted with In^+ and Sb^+ Ions……. 436
V.A. Stratanovich, V.A. Shelestova, V.M. Makarenko, E.M. Tolstopyatov, L.F. Ivanov, D.V. Brel
Influence of Technological Modes on the Growth Rate of Fluoropolymer Layers during Plasma Polymerization of Octafluorocyclobutane……... 439
Maxim Syrtanov, Egor Kashkarov, Dmitriy Krotkevich, Nahum Travitzky
Laminated Nb/$Ti_3Al(Si)C_2$-TiC Composites: Structure and Phase State, Mechanical Properties, in situ Synchrotron XRD…… 444
N. Tarasenko, S. Pashayan, V. Anishchik, A. Butsen, V. Kornev, N. Tarasenko
Formation of Copper Oxide Nanostructures by Laser Ablation in Liquid Media……... 449
Dilnoza Tashmukhamedova, Akbar Abduvayitov, Mahsuna Yusupjanova, Khurshid Boltaev, Baltohodja Umirzakov
Obtaining Ultrathin Contacts on the Surface of Semiconductors…… 452
I.E. Tyschenko, Zh. Si, S. Cherkova, V.P. Popov
Photoluminescence and Atom Profiles in the In^+ and As^+ co-Implanted SiO_2 Films…….. 455
I.E. Tyschenko, R. Zhang, A.K. Gutakovskii, V.I. Vdovin, V.A. Volodin, V.P. Popov
Phase Formation in the In^+ and Sb^+ Ion-Implanted Silicon-on-Insulator Structures……... 458
A.A. Khomich, O.S. Kudryavtsev, M.V. Kozlova
Raman Spectra of Radiation-Modified Diamonds and Detonation Nanodiamonds…… 461
Liudmila Khoroshko, Aleksey Baglov, Olga Korolik
Interionic Terbium Interaction in a Cubic Crystalline Environment…… 464
Vadzim Chayeuski, Valery Zhylinski, Victor Kazachenko
Formation and Properties of DLC/TiN Coatings on Hard Alloy…… 467

Section 5
Methods, Equipment, Plasma and Radiation Technologies

Long Gu, Jinyang Li, Xingkang Su
Advance Particle Radiotherapy Technology – BNCT & PT from Ray System Corporation… 471
Andrey Stepanov, Sergey Pavlov, Vladislav Tarbokov, Fedor Konusov, Maksim Serebrennikov
The Ion Emission from the Plasma Formed in Ferroelectric Source……... 480
B.N. Azamatov, A.A. Borisov, D. Kaliyev, B. Maratuly, S.V. Plotnikov, S.O. Rudenko
Magnetron Deposition of Copper Based Coatings with Controlled Release of Antibacterial Material…… 483
A.A. Andronov, D.B. Zolotukhin, A.V. Tyunkov, Yu.G. Yushkov
Investigation of the Characteristics of Coatings Based on Boron Synthesized by the Electron-Beam Method…… 487

Zh.T. Bugybay, N.K. Romanova, Sh.H. Gizatulin, M.T. Aitkulov, A.A. Shaimerdenov
Computational and Experimental Simulation of the Irradiation Device Designed to Form a Uniform Neutron Field…… 491
Ruslan Gafarov, Valentin Shekhovtsov, Oleg Volokitin, Gennady Volokitin
Synthesis of Mullite by the Plasma Melting Method of Aluminosilicate Powders…… 494
V.K Goncharov, M.V. Puzyrev
Regimes of Nanostructures Formation from a Laser-Plasma Ion Source at Low Potentials of the Controlling Electric Field……... 497
Andrei Zanka, Dmitriy Kotov, Vladimir Kolos, Konstantin Logunov, Nikita Leonovich
Pulsed Reactive Magnetron Sputtering of Thermosensitive Vanadium Oxide Films……. 500
Denis Zolotov, Irina Dyachkova, Olga Zhigalina, Dmitriy Khmelenin, Varvara Labis
X-Ray and Electron Microscopic Studies of Metal Particle Emission from Dental Implant Surfaces…… 504
Yan Zubavichus, Eugene Levichev, Valerii Bukhtiyarov
Synchrotron Radiation Source SKIF in Science City of Koltsovo in Novosibirsk Region: Project Implementation Status……. 507
N.N. Koval, Yu.H. Akhmadeev, V.V. Denisov, M.S. Vorobyov, V.N. Devyatkov, E.V. Ostroverkhov, S.S. Kovalsky, V.V. Yakovlev
Ion-Plasma, Electron-Beam and Complex Facilities for Surface Modification of Materials 510
T.V. Koval, S.S. Kovalskiy, E.V. Ostroverkhov
Plasma Generation in a High-Current Glow Discharge with a Hollow Cylindrical Cathode Using Two Electron Sources…… 514
Alexey Kolomiytsev, Alena Kotosonova
Focused Ion Beam as a Technology of Scanning Near-Field Optical Microscopy Probe Tip Formation……. 518
Vitaly Ksenevich, Maria Samarina, Vladimir Dorosinets, Lizaveta Shchur, Dzmitry Adamchuk, Gulmurza Abdurakhmanov
Synthesis of Amorphous and Polycrystalline Tin Oxide Films for Applications as Thermoelectric Materials……..… 521
Artem Leivi, Ekaterina Fomina, Eugene Yakovlev
Method for Depositing Thin Metal Coatings during Treatment with Intense Energy Flows… 524
N.V. Leonovich, A.I. Zanka
Reactor for Plasma-Chemical Deposition of Diamond-Like Carbon Coatings…….. 527
S. Maksimenko, D. Adamchuk, M.I. Demidenko, A.G. Poddubskaya, V.K. Ksenevich
Plasma Coatings of Pyrocarbon Doped with Boron: Synthesis and Structural Properties….. 530
S. Maksimenko, D. Adamchuk, M. Demidenko, G. Drobyshev
X-Ray Contrasting of Boron-Doped Pyrolytic Carbon…… 533
A.M. Nazarov, A.I. Kamardin, Sh.U. Pulatov, A.Kh. Sharipov
Research of the Parameters of Oxide Metal Coatings Produced by the Ion-Plasma Method… 536
Aleksandr Ovsenev, Mikhail Gladkikh, Nikita Smolnikov, Mikhail Anikin, Ivan Lebedev, Artem Naymushin
Experimental Determination of the Neutron Flux Density of the 4-th Channel of the Cyclic Accelerator P7-M…… 539
M.P. Patapovich, M.A. Malets, N.H. Trinh, N.A. Laptsevich
Features of Deposition of Multicomponent Nanostructures on a Metal Surface by Dual Laser Pulses to Create Gas-Sensitive Sensors……. 542

V.E. Rogalin, V.Yu. Zheleznov, T.V. Malinskiy, Yu.V. Khomich, E.E. Ashkinazi, D.N. Sovyk, E.V. Zavedeev, S.V. Fedorov, A.P. Litvinov
Treatment of WC-Co Alloy with Nanosecond Ultraviolet Laser Pulses before Deposition of Diamond Coating…… 545
A.V. Tyunkov, D.B. Zolotukhin, Yu.G. Yushkov
The Effect of Nitriding in the Electron Beam Plasma on the Structural Phase Composition of the 40X Steel Surface..... 548
Andrey Tyunkov, Yury Yushkov, Denis Zolotukhin
Electron-Beam Synthesis in Fore-Vacuum and Magnetic Properties of Thin Nickel Coating 552
V.V. Shakialeuski, K.T. Logunov, D.A. Kotov
Uniformity of Deposited Ultrathin Coatings Formed by Magnetron Sputtering..... 556
V.V. Shekhovtsov, N.K. Skripnikova, A.B. Ulmasov, O.A. Kunts
Synthesis of Materials Based on the MgO-Al_2O_3-SiO_2 Compound by Plasma Melting Method..... 560

Author Index…….……..…….…..…. 563

К СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ДОКТОРА ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК АНТОНА АНТОНОВИЧА ЛАБУДЫ



9 апреля 2023 г. – 100 лет со дня рождения советского белорусского учёного-физика, доктора физико-математических наук, заслуженного работника народного образования Республики Беларусь, Антона Антоновича Лабуды. А.А. Лабуда родился в 1923 г. в д. Бакуны Пружанского района Брестской области (на территории Западной Белоруссии) в семье крестьянина. Его родители – трудолюбивые белорусы Антон Ульянович и Феодосия Прокоповна – сделали всё, что от них зависело, чтобы дать сыну образование. Антон Лабуда закончил четырёхлетнюю сельскую школу и польскую общеобразовательную гимназию в г. Пружаны, а после присоединения Западной Белоруссии учился в русской средней школе. Антон Антонович – участник Великой Отечественной войны. С 1944 по 1945 г. воевал в Восточной Пруссии, затем в Маньчжурии в полковой разведке в составе 3-го Белорусского и Забайкальского фронтов. Награжден орденами Славы III степени, Красной Звезды, Отечественной войны II степени и многими медалями, в том числе «За взятие Кенигсберга», «За победу над Германией в Великой Отечественной войне 1941 - 1945 гг.», «За победу над Японией». После демобилизации (в 1947 г.) работал учителем начальной школы, с отличием окончил Пружанское педучилище. С 1949 по 1954

г. учился на физическом отделении физико-математического факультета БГУ, затем - в аспирантуре. С 1957 г. по 2010 г. работал в БГУ, пройдя путь от ассистента до профессора. В 1959 г. А.А. Лабуда защитил кандидатскую диссертацию на тему «Исследование импульсного разряда через тонкую металлическую проволочку», а в 1988 г. – докторскую «Спектрально-оптическая диагностика плазмы для целей микроэлектроники». С 1960 по 1976 г. А.А. Лабуда являлся заместителем декана физического факультета. В 1976 г. возглавил открывшийся факультет радиофизики и электроники и руководил им до 1980 г., затем с 1980 по 1992 гг. заведовал кафедрой физической электроники, с 1992 г. был профессором этой кафедры.

Область научных интересов А.А. Лабуды касалась физики и диагностики газоразрядной плазмы и ее применения в электронике и микроэлектронике. По его инициативе было создано учебно-научное производственное объединение БГУ - НПО «Интеграл» и с 1980 г. начата целевая подготовка специалистов по микроэлектронике для этого предприятия, затем здесь же был открыт филиал кафедры физической электроники. В 1988 г. при кафедре физической электроники была организована научно-исследовательская лаборатория спектрального контроля в плазменной технологии, основателем и научным руководителем которой являлся профессор А.А. Лабуда.

Разработанные в лаборатории системы спектрального контроля и автоматического управления неоднократно демонстрировались на ВДНХ СССР, международных и республиканских выставках, успешно использовались на многих предприятиях республики и за рубежом, а также в учебном процессе. А.А. Лабуда – автор более 230 научных публикаций, среди них – изданные в соавторстве учебно-методические пособия к практикумам по физике полупроводниковых приборов, полупроводниковой электронике, микроэлектронике, плазменной технологии в микроэлектронике, а также курсы лекций по «Физической микроэлектронике», «Теоретическим основам радиотехники», «Основам радиоэлектроники». Им получены 10 авторских свидетельств на изобретения. А.А. Лабуда подготовил одного доктора и шесть кандидатов наук. На протяжении длительного времени А.А. Лабуда поддерживал тесное научное сотрудничество с учеными Софийского университета (Болгария), Ягеллонского в Кракове, Технического университета в Кошалине (Польша), Йенского (Германия), неоднократно читал лекции за границей и выступал с докладами на международных конференциях. Он являлся членом оргкомитета Международной школы по плазменной инженерии поверхности в Кошатине, корреспондентом международного научного общества URSI (Union Radio-Scientifique Internationale) по разделу плазменных исследований, членом Польского вакуумного общества, членом редколлегии журнала «Вакуумная техника и технология», членом ученого совета факультета радиофизики и электроники, членом специализированного совета по защите диссертаций.

За многолетнюю плодотворную научно-педагогическую и организационную деятельность в 1983 г. А.А. Лабуде было присвоено почетное звание «Заслуженный работник народного образования Республики Беларусь». Был награжден грамотой Президиума Верховного Совета БССР, почетными грамотами Минвуза БССР и ректората БГУ, нагрудным знаком Минвуза СССР «За отличные успехи в работе».

Умер Антон Антонович Лабуда 8 апреля 2011 года.

СЕКЦИЯ 1
ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ И ПЛАЗМЫ С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ

SECTION 1
PROCESSES OF RADIATION AND PLASMA INTERACTION WITH SOLIDS

MONTE CARLO SIMULATION OF CURRENT PHOTORESPONCE IN SILICON PHOTODIODE

A.V. Borzdov[1)], V.M. Borzdov[1)], A.N. Petlitsky[2)]
[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, borzdov@bsu.by*
[2)]*JSC "Integral" – Holding Management Company, 121A Kazintsa Str., 220108 Minsk, Belarus*

Ensemble Monte Carlo simulation of current photoresponse in silicon photodiode with p-n-junction under the effect of picosecond pulses of laser irradiation at 532 nm wavelength has been performed. The diode current photoresponse on the pulses of laser irradiation with $5 \cdot 10^{10}$ W/m^2 power density has been simulated for the lattice temperature of 300 K. The diode structures with different doping densities of p- and n- regions have been studied.

Keywords: Monte Carlo simulation; photocurrent; silicon photodiode.

Introduction

Silicon photodiodes, including avalanche ones, have now found wide application as converters of optical signals into electrical ones. Semiconductor photodiodes can be used as radiation detectors in the visible and infrared spectra and operate both in the conventional current mode and in the single photon counting mode [1, 2]. The great interest in silicon photodiodes is due, in particular, to the wide development of silicon technology in modern micro- and nanoelectronics, and, accordingly, the possibility of integrating such elements into various microelectronic systems within the framework of this technology for the production of integrated circuits.

Numerical simulation of the operation of photodiodes is currently an important task due to the need to predict the electrical characteristics of devices with given design and technological parameters, as well as to optimize these parameters in order to obtain the desired characteristics. To study the operating characteristics of photodiodes, a very effective method is numerical self-consistent simulation based on the ensemble Monte Carlo method [3-5]. This method is a powerful tool for the simulation of charge carrier transport processes in semiconductor device structures. The method makes it possible to calculate the electrophysical parameters and electrical characteristics, taking into account all significant charge carrier scattering processes, as well as the mechanisms of their generation and recombination. To adequately simulate the operation of diodes under reverse bias, it is necessary to take into account the physical processes that lead to the generation of charge carriers in the space charge region of the p-n junction. For submicron device structures and significant doping levels of their working regions, it is essential to take into account the processes of generation of charge carriers due to interband tunneling and avalanche multiplication due to impact ionization. Also, due to the presence of defects in the real crystal structure of silicon, the process of generation-recombination of charge carriers via traps can significantly affect the performance of the diode [6, 7].

In this paper, we present the results of numerical simulation of the current response of a silicon photodiode with a p-n junction under reverse bias to picosecond laser pulses in the visible range. We study the diode photoresponse for several values of the acceptor and donor doping levels of p- and n- regions.

Diode simulation model

Schematically the structure of the simulated silicon diode is presented in Fig. 1. The dimensions of the structure are as follows: the distance between electrodes L_C = 0.25 μm, the thickness of the structure — W_S = 0.5 μm. The length of the electrodes is 0.125 μm. The doping levels by donor impurity N_D and acceptor impurity N_A in the n- and p- regions vary from 10^{22} to 10^{23} m^{-3}. The lattice temperature is 300 K.

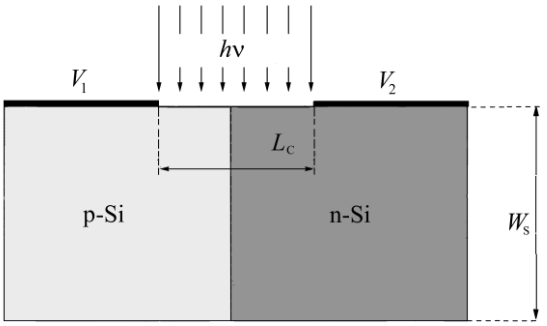


Fig. 1. Schematic cross section of the simulated silicon diode

The considered diode structure is simulated self-consistently in the framework of two-dimensional particle simulation. The general principles of particle simulations with application to semiconductors are described in [8]. The topology of the diode is such that the laser radiation is directed along the plane of the p-n junction and covers only the area between the electrodes. The p-n-junction plane is placed in the middle of the distance between the electrodes. The laser pulse duration is 1 ps. It is also assumed that the intensity of the radiation pulse is constant in time and uniform in space. The transport of electrons and holes is simulated taking into account the processes of scattering by optical and acoustic phonons, ionized impurities, plasmons, as well as the processes of optical generation and impact ionization. Also, the generation-recombination processes are included in the numerical transport simulation procedure in accordance with the models described in [6, 7, 9].

Results and discussion

Fig. 2 shows the dependences of the diode photocurrent density on time when the structure is irradiated with a single picosecond laser pulse. The radiation wavelength is 532 nm. Radiation power density — $5{\cdot}10^{10}$ W/m^2. In present work we regard a moderate reverse bias between the electrodes $V_2 - V_1$ = 5 V. It is assumed that the laser radiation is switched on at the time t = 1 ps. Prior to the onset of radiation exposure, a stationary mode of charge carrier transport in the diode is established at a given reverse bias on the electrodes with a reverse current equal to the value of the dark current. In the Fig. 2 curve 1 corresponds to the structure with $N_D = N_A = 10^{22}$ m^{-3}, curve 2 — $N_D = 10^{23}$ m^{-3} and $N_A = 10^{22}$ m^{-3}, curve 3 — $N_D = N_A = 10^{23}$ m^{-3}.

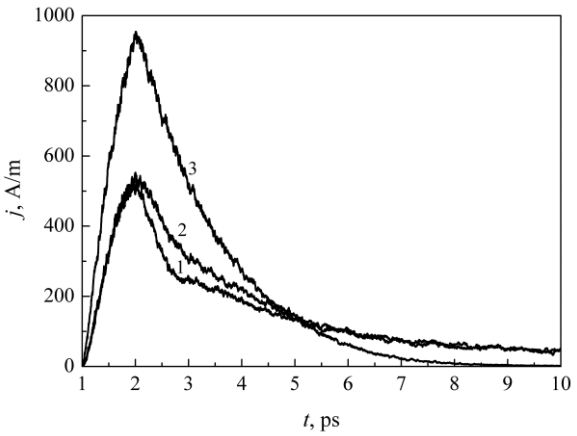


Fig. 2. The current photoresponse in the diode at reverse bias of 5 V for picosecond laser pulse at 532 nm wavelength and $5{\cdot}10^{10}$ W/m^2 power density

It follows from Fig. 2 that, for the structure under consideration, the decay time of the photocurrent after the end of exposure to radiation, during which the dark value of the current is established, is about 10 ps for the structure with doping density $N_D = N_A = 10^{23}$ m^{-3}, while for lower doping densities this time is longer. The higher peak current

and faster decay at higher doping densities may be explained by higher electric field strength in the space charge region and, consequently, faster extraction of charge carriers from the region. Also, for the structure with $N_D = N_A = 10^{23}$ m^{-3} the impact ionization rate and avalanche multiplication of charge carriers, generated in the space charge region, is higher, thus contributing to the higher peak of the photocurrent. However, it should be noted that for the considered doping levels and voltage on the electrodes, the avalanche multiplication of charge carriers due to impact ionization is not significant enough and doesn't lead to avalanche breakdown of the p–n junction. Also, under considered simulation conditions the rates of other generation processes than photogeneration and avalanche multiplication don't make any appreciable effect on the diode current.

As shown by the calculations, the rate of current decay after exposure to radiation in diodes with a p-n junction under reverse bias is higher than in metal-semiconductor-metal silicon diode structures, which we considered earlier in [10], and significantly higher than in detectors based on submicron SOI MOSFETS considered in [11]. This can be explained by the fact that in the region of the space charge of the p-n junction, at a given distance between the electrodes and for the considered voltage values, a sufficiently high electric field strength is established, which contributes to the fastest extraction of the generated charge carriers from the working area of the device.

Conclusion

Numerical simulation based on the ensemble Monte Carlo method was used to study the current response of a silicon photodiode with a p-n junction exposed to a picosecond laser pulse with an intensity of $5 \cdot 10^{10}$ W/m^2 and a wavelength of 532 nm. The calculation results allow us to conclude that the shorter current decay time compared to such photosensitive structures as photodetectors based on silicon metal-semiconductor-metal structures and SOI MOSFETs is due to the presence of a sufficiently strong electric field in the space charge region of the p-n junction. At the same time avalanche multiplication of charge carriers in the space charge region of the diode is not sufficient enough at considered simulation conditions and doesn't make a sufficient influence on the photocurrent decay time.

References

1. Filachev A.M., Taubkin I.I., Trishenkov M.A. Tverdotel'naya fotoelectronika. Fotodiodi. Moskva: Fizmatkniga; 2011. 448 p. (in Russian).
2. Capasso F. Physics of avalanche photodiodes (In "Semiconductors and semimetals. Lightwave communication technology, vol 22, Part D. Photodetectors") / ed. by R. K. Willardson and A. C. Beer. Orlando: Academic Press; 1985. Ch. l, P. 2-168.
3. Moglestue C. Monte Carlo simulation of semiconductor devices. Springer; 1993. 334 p.
4. Aboud S., Saraniti M., Goodnick S., Brodschelm A., Leitenstorfer A. Full-band Monte Carlo simulations of photo excitation in silicon diode structures. *Semiconductor Science and Technology* 2004; 19: S301-S303.
5. Yanikgonul S., Leong V., Ong J.R., Png C.E., Krivitsky L. 2D Monte Carlo simulation of silicon waveguide-based single-photon avalanche diode for visible wavelengths. *Optics Express* 2018; 26(12): 15232-15246.
6. Hurkx G.A.M., Graaf H.C., Kloosterman W.J., Knuvers M.P.G. A new analytical diode model including tunneling and avalanche breakdown. *IEEE Transactions on Electron Devices* 1992; 39(9): 2090-2098.
7. Hurkx G.A.M., Klaassen D.B.M., Knuvers M.P.G. A new recombination model for device simulation including tunneling. *IEEE Transactions on Electron Devices* 1992; 39(2): 331-338.
8. Hockney R.W., Eastwood J.W. Computer simulations using particles. New York: McGraw-Hill; 1981. 640 p.
9. Jiao Y., Wei K., Wang T., Du G., Liu X. Comparison of band-to-band tunneling models in Si and Si-Ge junctions. *Journal of Semiconductors* 2013; 34(9): 092002-1-092002-5.
10. Borzdov A.V., Borzdov V.M. Monte Carlo simulation of silicon photodetector with metal-semiconductor-metal structure. Proceedings of the 14th International Conference «Interaction of Radiation with Solids» (September 21-24, 2021), Minsk. Minsk: BSU; 2021. P. 23-25.
11. Borzdov A.V., Borzdov V.M., Vyurkov V.V. Monte Carlo simulation of picosecond laser irradiation photoresponse of deep submicron SOI MOSFET. *Proceedings of SPIE* 2022; 12157: 121570Y-1-121570Y-6.

THERMAL EFFECT AND STRESS SIMULATION IN ZIRCONIUM AFTER PULSED PLASMA IMPACT

V.I. Shymanski, Zhang Zeyu
Belarusian State University,
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, shymanskiv@mail.ru

In the work the results of simulation of temperature distribution in zirconium after pulsed plasma treatment are presented. The plasma treatment is widely used for materials modification that takes place in melting mode. To choose the plasma parameters for melting of the top layer the simulation was provided. In the proposed model the phase transformation in zirconium connected to transformation from solid phase to liquid was taken into account as a special function of heat capacity. The obtained results showed the absorbed energy density should be higher than 12 J/cm^2 for starting melt of the surface. After plasma pulse, the top layer begins to solidify with high cooling rate and speed of crystallization front motion. Besides, the high level of temperature gradient provides mechanical stress inside which reach 1.0 GPa.

Keywords: zirconium; plasma treatment; heating simulation; stress simulation; cooling rate.

Introduction

Low neutron absorption cross-section, attractive mechanical properties and good corrosion resistance make zirconium (Zr)-based alloys the best possible cladding material in modern thermal nuclear reactor. These materials displayed a very good combination of properties such as low neutron sorption, stress-corrosion cracking resistance, creep behavior, and reduced corrosion.

It is well known that there is water corrosion, neutron irradiation and relatively small amounts of hydrogen as solid solution, which in turn leads to degradation of mechanical properties. The presence of high temperature, high pressure and mechanical load further more induces degradation of mechanical properties of zirconium alloys.

Therefore, it is urgent for the nuclear industry to explore an appropriate method to optimize the surface corrosion resistance performance to enhance the accident tolerance.

With in the process of high energy pulsed plasma beam, a high energy is instantaneously deposited to the surface layer, and induces extremely fast heating, and melting then rapid cooling and solidification. In this case, significant modifications within the irradiated layer such as phase transformation, grain refinement, surface homogenization and element redistribution etc. can be easily obtained. Simultaneously, abundant structure defects can be also generated.

Given this, in present work, a detailed characterization work was performed to the energy transmission, phase transformation and stress distribution in the surface layer of zirconium after plasma treatment by simulation. It will present a guiding role in the practice of specific practical operations and modifications and contribute to the analysis of the mechanism.

Experimental

Based on Comsol 5.6 software, the material considered is Zr_7O_2 plate cut into small sized (0.1×0.1×1 mm). Pulsed plasma beam with absorbed energy densities 10 – 50 J/cm^2 and pulse duration 100 μs applied to 0.1×0.1 mm side of the Zr plate. To take into account the latent heat amount during phase transformation when solid state transforms into liquid state the heat capacity of Zr was set by the temperature-dependent function (the temperature ranges are provided ℃ scale):

$$c = \begin{cases} 240 + 0.127T, & 273 < T < 2126 \\ 3689 \cdot \exp\left[-\dfrac{(T - 2128)^2}{5.8} \right], & 2126 < T < 2130 \\ 254 + 0.051T, & 2130 < T < 7000 \end{cases}$$

The middle part of the heat capacity function *c* uses gaussian function to simulate the melting heat of Zr and to tolerate the accuracy of the software.

The heat transfer equation considered in the simulation is

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot \left(k \nabla T \right) + Q ,$$

where ρ is the density, *c* is the heat capacity, *T* is the temperature, *t* is the time, *k* is thermal conductivity, *Q* is the heat source.

After cooling of the surface layer of the materials, high level of mechanical stress arises. To estimate the stress, the following equation was solved:

$$\nabla \cdot S + F_v = 0 ,$$

where *S* is the stress, F_v is the deformation gradient tensor. As the mean reason of the stress appearance is the linear expansion, the deformation ε_{th} was calculated as follows:

$$\varepsilon_{th} = \alpha \left(T - T_{ref} \right) ,$$

where ε_{th} is the thermal strain, α is the coefficient of thermal expansion.

Based on the above conditions, finite element simulation analysis is performed.

Results

The plasma action on the surface of zirconium metal was calculated by simulation for different energies (10 – 30 J/cm^2) within 0.1 ms. The temperature versus time curves of the zirconium metal surface and the temperature versus time curves inside the zirconium metal at the time just after the plasma treatment were calculated.

As we can see by Figure 1, the surface of zirconium metal can reach its melting point only when the energy of the plasma is greater than 12 J/cm^2. Due to the extremely short action time of the plasma, the plasma action can bring the surface layer of zirconium

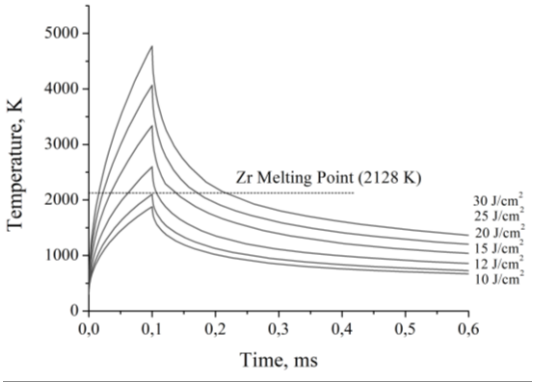


Fig. 1. Zr surface layer temperature with time under different plasma energy impact

metal to a high temperature. Moreover, the temperature of the surface layer drops very quickly. The heat energy is quickly transferred by the metal to a larger volume and is stabilized at a lower (below melting point) temperature.

Figure 2 shows the temperature distribution of the zirconium metal surface at a depth of 50 μm just after the plasma treatment. From Figure 1, the highest temperature of the metal surface is just after the plasma treatment, so the temperature distribution is more representative.

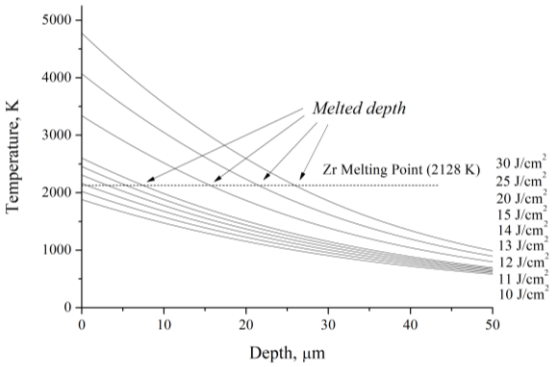


Fig. 2. Temperature with depth after heating under different plasma energy

By looking at Figure 2, the depth of the melting layer on the metal surface becomes deeper with increasing energy very significantly. The depth increases more linearly with a certain attenuation, which may be due to the higher the temperature, the faster the dissipation of energy. At 25 J/cm^2, the surface melting depth can already reach about 21 μm, and this thickness can already form a thicker modified layer on the metal

surface.

With the data in Figure 3, the rate of cooling can be calculated for a very small period of time (50 μs) after the plasma treatment is completed. It can be seen from the figure that the rate rises linearly with the growth of the plasma energy. It can be seen that the higher the temperature the faster the energy transfer, which can be somewhat linear in the range of plasma heating. And this can be used to consider its surface grain growth and stress distribution.

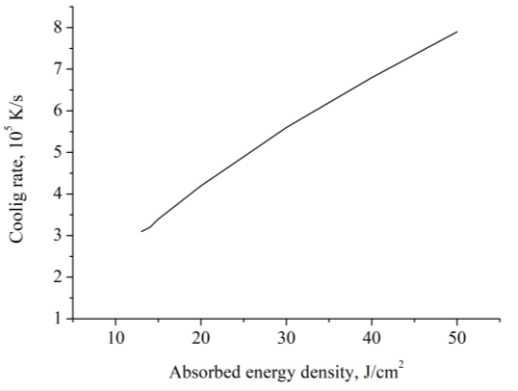


Fig. 3. Cooling rate with different plasma energy

Figure 4 shows the images of the stress distribution with depth at different times after plasma treatment for a metal surface layer of 100 μm depth. Since the previous data we can know that the temperature change is more obvious in the surface layer 50 μm depth, so we focus on the stress distribution in the first 100 μm.

From the figure we can see that the stresses inside the material at the end of the plasma treatment are extremely high, up to the order of 1.0 GPa, due to the thermal expansion of the material, and propagate to the right during the heat transfer. Due to the presence of melting of the metal into liquid state, there is a clear inflection point in this

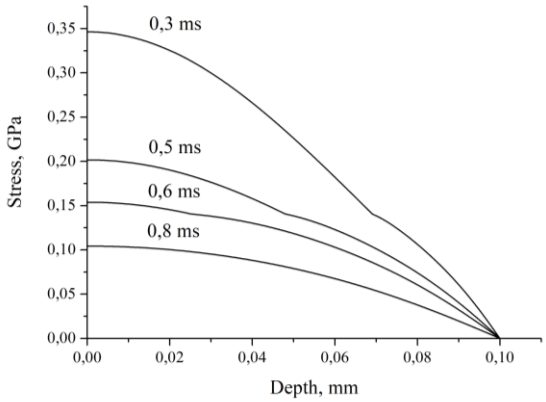


Fig. 4. Stress distribution with depth at different time with 20J

image, while to the left of the inflection point the metal is in liquid phase and should not be discussed in the stress problem. It is observed from the figure that the stress can reach 0.1 GPa order of magnitude in 1 ms of time, and the stress changes rapidly with temperature. And the decay of stress is not uniform with time, from a faster decay rapidly weakening to a slower decay level, where the time distribution of heat transfer can be referred to.

Conclusions

The present work showed the possibility of zirconium melting by the pulsed impact with plasma stream at absorbed energy density more than 12 J/cm^2 at pule duration 0.1 ms. The simulation procedure took into account the phase transformation by means of heat capacity change. The results showed the high cooling rate of the zirconium melt which reaches $8 \cdot 10^5$ K/s after plasma pulse. Such big value of cooling provides nonuniform thermal expansion of the top layer and stress arising.

МОДИФИКАЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛЕНОК ПОЛИИМИДА ПРИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ БОРА И АЗОТА

И.И. Азарко[1)], Ю.А. Бумай[2)], Лю Динчэн[1)], Ю.В. Сидоренко[1)],
М.Г. Лукашевич[1)], В.Б.Оджаев[1)]
[1)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь
[2)]*Белорусский национальный технический университет,*
пр. Независимости 65, Минск 220013, Беларусь

В диапазоне длин волн 200-3000 нм исследованы оптические характеристики (пропускание и отражение) тонких (40 мкм) пленок полиимида, последовательно имплантированных ионами бора и азота с энергией 40 кэВ в интервале доз $1 \cdot 10^{16} – 1.5 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$ при плотности тока в пучке 4 мкА/см^2. Уменьшение пропускания имплантированными пленками обусловлено карбонизацией приповерхностного слоя и формированием в нем борсодержащих включений. Характерные для исходной пленки полосы отражения в ультрафиолетовой области при λ_1 = 245 нм и λ_2 = 305 нм, не наблюдаемые от имплантированной стороны, проявляются при максимальной дозе. Обнаружено, что в отражении имплантированной стороной не наблюдается полоса λ_1, а полоса λ_2 сдвигается в длинноволновую область на 25 нм, в то время как с не имплантированной стороны не наблюдается полоса λ_2, а полоса λ_1 сдвигается на 10 нм. При падении света на не имплантированную сторону полосы отражения наблюдаются при всех дозах.

Ключевые слова: пленка; полиимид; последовательная имплантация; ион; бор; азот; пропускание; отражение.

MODIFICATION OF OPTICAL CHARACTERISTICS OF POLYIMIDE FILMS IN SERIAL BORON AND NITROGEN ION IMPLANTATIONS

I.I. Azarko[1)], Yu.A. Bumay[2)], Lyu Dinchen[1)], Yu.V. Sidorenko[1)],
M.G. Lukashevich[1)], V.B. Odzaev[1)]
[1)]*Belarusian State University,*
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, Lukashevich@bsu.by
[2)]*Belarusian National Technical University, 65 Nezavisimosti Ave., 220013 Minsk, Belarus*

Optical characteristics (transmission and reflection) of thin (40 μm) polyimide films sequentially implanted with boron and nitrogen ions with an energy of 40 keV were studied in the wavelength range of 200-3000 nm in the dose range of $1\ 10^{16}$ - $1.5\ 10^{17}$ cm^{-2} at a density current in the beam 4 μA/cm^2. The decrease in transmission by implanted films is due to the carbonization of the near-surface layer and the formation of boron-containing inclusions in it. Reflection bands in the ultraviolet region characteristic of the original film at λ_1 = 245 nm and λ_2 = 305 nm, are not observed from the implanted side, appear at the maximum dose. It was found that the λ_1 band is not observed in the reflection by the implanted side, and the λ_2 band is shifted to the long wavelength region by 25 nm, while the λ_2 band is not observed from the non-implanted side, and the λ_1 band is shifted by 10 nm. When light falls on the non-implanted side, reflection bands are observed at all doses.

Keywords: film; polyimide; sequential implantation; ion; boron; nitrogen; transmission; reflection.

Введение

Как известно, имплантация полимеров приводит к карбонизации приповерхностного слоя и формированию в нем металлических включений имплантированных металлов. Последовательная ионная имплантация в полимеры в основном используется для создания электрических контактов к заглубленному модифицированному слою. Ранее нами изучены оптические характеристики пленок полиимида (ПИ), имплантированные разными бора [1]. В данной работе изучены спектральные зависимости пропускания и отражения пле-

нок ПИ, последовательно имплантированных ионами бора и азота, с целью изучения изменения оптической щели Тауца и отражения имплантированной и не имплантированной сторонами.

Методика эксперимента

Однозарядные ионы B^+, N^+, ускоренные до энергии 40 кэВ, были последовательно имплантированы в пленки ПИ – $(C_{22}H_{10}O_5N_2)n$ толщиной 40 мкм в интервале доз $1\cdot10^{16}$ – $1.5\cdot10^{17}$ см$^{-2}$ при плотности ионного тока в пучке j= 4 мкА/см^2 . Имплантация проводилась на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре. Спектры отражения и пропускания регистрировались при комнатной температуре в диапазоне длин волн 200-3000 нм на однолучевом спектрофотометре PHOTON RT.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны спектральные зависимости пропускания исходной (кривая 1) и имплантированных B^+ и N^+ (кривые 2 - 5) пленок ПИ. В исходной пленке в области прозрачности величина коэффициента пропускания близка к 85 %, и он практически не зависит от длины волны до $\lambda \approx$ 2500 нм. Последовательная имплантация приводит к существенному уменьшению пропускания в интервале длин волн до $\lambda \approx$ 2000 нм, а при больших длинах волн пропускание имплантированных пленок близко к пропусканию исходной.

Сравним характеристики последовательно имплантированных пленок с характеристиками имплантированных ионами бора [3]. Имплантация ионов бора приводит к сильному уменьшению пропускания. Дозовая зависимость пропускания при последовательной имплантации показана на рис. 2. Видно незначительное уменьшение пропускания, в то время как при имплантации бора оно уменьшалось почти на порядок.

Определенная в [1] щель Тауца в зависимости от дозы изменялась в интервале 0.6-1.75 эВ, а при последовательной имплантации она практически не зависела от дозы и была около 2.5 эВ.

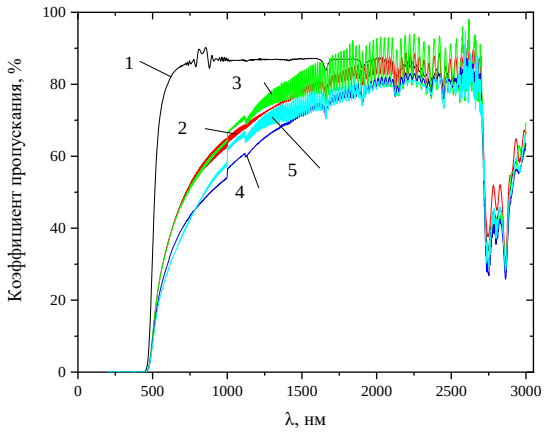


Рис. 1. Спектральная зависимость пропускания исходной (1) и последовательно имплантированных ионами бора и азота пленок полиимида. D, см$^{-2}$: 2 – $1\cdot10^{16}$; 3 – $5\cdot10^{16}$; 4 – $7.5\cdot10^{16}$; 5 – $1.5\cdot10^{17}$

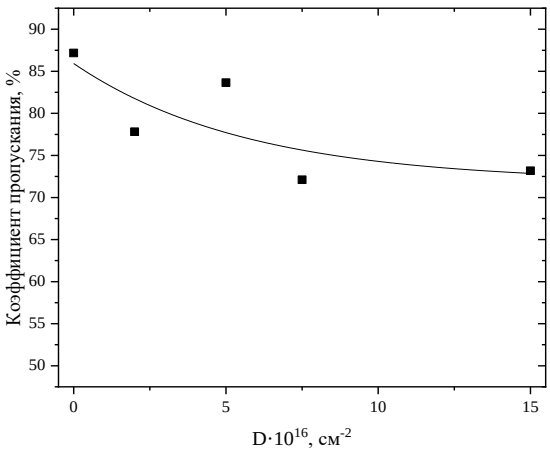


Рис. 2. Зависимость коэффициента пропускания полиимида от дозы имплантации при последовательной имплантации ионов бора и азота на длине волны λ=1000 нм

На рис. 3 и 4 показано отражение пленок при падении света на разные стороны. Имплантация приводит к уменьшению крутизны наклона спектральной зависимости отражения с увеличением дозы (кривые 2-4), а при максимальной дозе наклон возвращается к исходному значению (кривые 1 и 5 на рис. 3 и 4). При этой дозе можно видеть существенный сдвиг отражения в коротковолновую область, достигающий $\Delta\lambda$ = 110 и $\Delta\lambda$ =26 нм при падении света на имплантированную и не имплантированную стороны.

Модификация приповерхностного слоя приводит к тому, что характерные для исходной пленки полосы отражения λ_1 = 245 нм и λ_2 = 305 нм не наблюдаются с имплантированной стороны до дозы $7.5 \cdot 10^{16}$ см$^{-2}$, а его реструктуризация при дозе $1.5 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$ приводит к их появлению. При этом не наблюдается полоса λ_1, а полоса λ_2 сдвигается в длинноволновую область на $\Delta\lambda_2$ = 25 нм, в то время как с не имплантированной стороны не наблюдается полоса λ_2, а полоса λ_1 сдвигается на $\Delta\lambda_1$ =10 нм (кривые 1 и 5 на рис. 3 и 4).

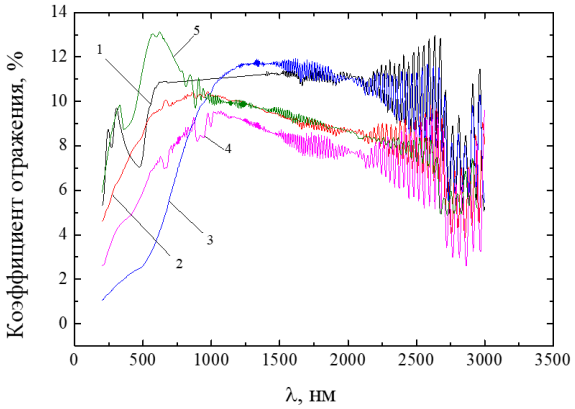


Рис. 3. Спектральная зависимость отражения исходной (1) и последовательно имплантированных ионами бора и азота (2-5) пленок полиимида при падении света на имплантированную сторону. D, см$^{-2}$: 2 – 1·10^{16}, 3 – 5·10^{16}, 4 – 7.5·10^{16}, 5 – 1.5·10^{17}

Заключение

Последовательная имплантация ионов бора и азота в пленки полиимида приводит к уменьшению и трансформации спектральной зависимости пропускания и отражения при падении света на имплантированную и не имплантированную стороны. При последовательной имплантации наблюдается значительно меньшее

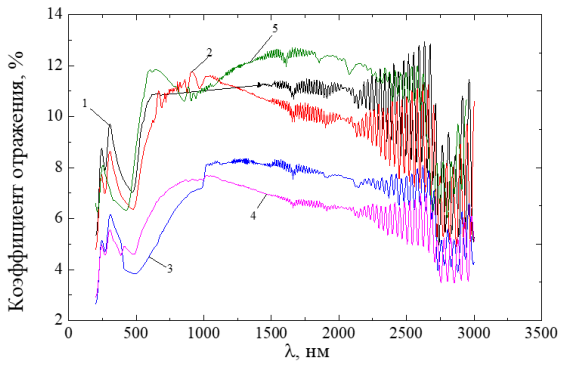


Рис. 4. Спектральная зависимость отражения исходной (1) и имплантированных ионами бора и азота пленок ПИ с не имплантированной стороны. D, см$^{-2}$: 2 – 1·10^{16}, 3 – 5·10^{16}, 4 – 7.5·10^{16}, 5 – 1.5·10^{17}

уменьшение коэффициента пропускания. Обнаружено, что при последовательной имплантации максимальной дозой $1.5 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$ в спектрах отражения имплантированной стороны появляется полоса λ_2 = 305 нм, сдвинутая в длинноволновую область на 25 нм, и отсутствует полоса λ_1 = 245 нм. В отражении не имплантированной стороной, полоса λ_1 сдвигается на 10 нм в длинноволновую область, а полоса λ_2 не наблюдается.

Библиографические ссылки

1. Бумай Ю.А., Долгих Н.И., Харченко А.А., Лукашевич М.Г., Оджаев В.Б. Оптические характеристики пленок полиимида, имплантированных ионами B^+ и Ag^+. *Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика* 2011; (2): 41-44.
2. Robertson, J., O'Reilly E. Electronic and atomic structure of amorphous carbon. *Physical Review B* 1987; 35(6): 2946-2957.

ИЗМЕНЕНИЕ ГИДРОФИЛЬНЫХ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОДЛОЖЕК ПРИ ОБРАБОТКЕ В ПЛАЗМЕ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

А.В. Аксючиц, Д.А. Котов, Б.З. Хамаде, Е.К. Железнова
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки 6, Минск 220013, Беларусь,
a.aksiuchyts@bsuir.by, Bhamadneh@yahoo.com, ezh815@gmail.com, kotov@bsuir.by

В данной статье рассматривается изменение гидрофильных свойств керамических подложек после обработки в плазме атмосферного давления. Для экспериментальных исследований использовались плазмы с разной разрядной мощностью и определялись зависимости изменения величин краевого угла смачивания от времени обработки. Установлено, что краевой угол смачивания изменился для ситалла в 7.6 раз, для поликора в 6 раз, для шлифованного ВК-94 в 6.5 раз и для глазурированного ВК-94 в 6.6 раз. Эффективное время для обработки данных керамических подложек в среднем составляет от 30 до 90 секунд, так как дальнейшая обработка не приводит к значительным его изменениям.

Ключевые слова: плазма атмосферного давления; гидрофильные свойства; керамические подложки.

INCREASE THE CERAMIC SUBSTRATES SURFACE HYDROPHILICITY BY TREATMENT IN PLASMA AT ATMOSPHERIC PRESSURE

A.V. Aksiuchyts, D.A. Kotov, B.Z. Hamadneh, K.K. Zheliaznova
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6 P. Brovki Str., 220013 Minsk, Belarus, a.aksiuchyts@bsuir.by,

This article discusses the increase in the hydrophilic properties of ceramic substrates after treatment in atmospheric pressure plasma. For experimental studies, dielectric barrier discharge plasmas with different discharge powers were used and the dependences of the values change of the wetting angle on the treatment time were determined. It has been established that the contact wetting angle has changed for sitall by 7.6 times with effective time treatment for 40 seconds, for polycor by 6 times and 30 seconds treatment, for polished VK-94 by 6.5 times for 60 seconds treatment and for glazed VK-94 by 6.6 times for 30 seconds treatment. The effective time for processing these ceramic substrates is on average 30 to 90 seconds, since further processing does not lead to significant changes.

Keywords: atmospheric pressure plasma; hydrophicity; ceramic substrates.

Введение

За последние годы большой практический интерес исследователей стала занимать модификация разных поверхностей и её активация. Плазменная обработка является одним из таких методов, способствующих улучшению поверхностных свойств изделий, например, изменение гидрофильных/гидрофобных свойств и улучшение адгезии керамических материалов для микроэлектроники [1]. Особое внимание сконцентрировано на обработке при атмосферном давлении, которая даёт ряд преимуществ, таких как простое и недорогостоящее оборудование, так как не требуется поддержание вакуума, а следовательно – нет возможности бомбардировки высокоэнергетическими ионами, электронами и рентгеновским излучением. Также плазменную обработку на воздухе можно объединить с другими технологическими процессами, например, такими как склеивание или нанесения покрытий.

Результаты и их обсуждение

Для проведения исследований использовалась экспериментальная система генерации плазмы диэлектрического барьерного разряда при атмосферном давлении,

состоящая из разрядной системы, системы подачи газа, системы питания (рис. 1).

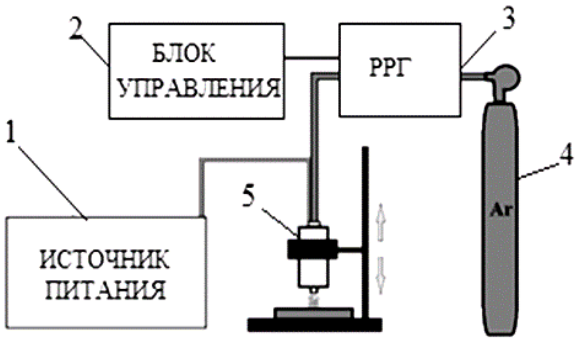


Рис. 1. Схематичное изображение экспериментальной установки: *1* – источник питания, *2* – блок управления индикации и питания, *3* – регулятор расхода газа; *4* – баллон, *5* – разрядная система

Для оценки величины адгезии подложек был выбран метод лежачей капли [2], с помощью которого измерялся краевой угол смачивания. Обработанное изображение представлено на рисунке (рис. 2).

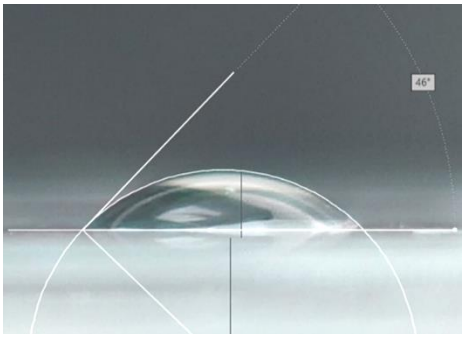


Рис. 2. Изображение лежащей капли на поверхности стекла с измеренным углом смачивания

На обрабатываемых подложках за счёт образования активного слоя из разорванных связей происходит активация поверхности, что ведет к увеличению смачивания. Для определения изменений поверхностных свойств были изучены зависимости изменения величины смачиваемости, то есть краевого угла смачивания от времени обработки подложек при постоянных параметрах в виде расстояния разрядная система-подложка и расход газа.

В эксперименте использовалось 4 вида керамических подложек: ситалл СТ-50, поликор ВК-100 и корундовая керамика ВК-94 шлифованная и глазурированная. Для полноты исследований использовалось 2 типа плазмы, отличающихся разрядной мощностью и расходом газа. Для всех экспериментов время варьировалось от 10 до 300 секунд с интервалом сначала в 10 секунд до минуты, и в 30 секунд при времени более минуты, при этом расстояние торец-подложка составляло 10 мм, а расход газа составлял 178 л/ч. На основании измерений угла смачивания (рис. 2) были получены экспериментальные зависимости обработки ситалла СТ-50, представленные на рисунке 3.

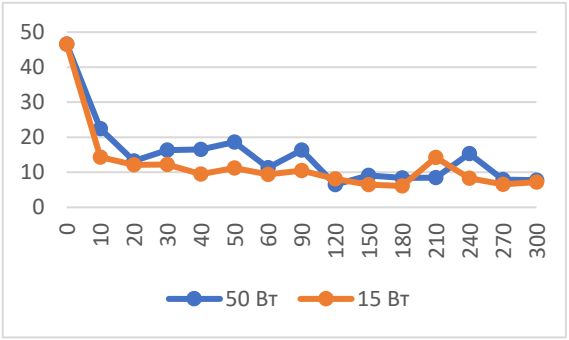


Рис. 3. График зависимости краевого угла смачивания от времени обработки ситалла

На рисунке показано, что эффективное время обработки составляет 40 секунд, что свидетельствует об активной очистке поверхности ситалла и улучшении смачиваемости. При времени обработки, превышающем эффективное, значительного улучшения смачиваемости не происходит.

На рис. 4 показана зависимость краевого угла смачивания от времени при обработке поликора ВК-100. Из данной зависимости видно, что краевой угол смачивания меньше при обработке в плазме с более высоким значением мощности разряда.

Исследование зависимости краевого угла смачивания для подложек ВК-94 показано на рис. 5 и 6. В первом случае подложка была шлифована, а во втором глазурирована со слоем металлизации. Анализ рисунков показал, что в обоих случаях обработка в плазме при разной мощности не имеет существенных различий. Лучшее смачивание достигается при обработке в плазме при времени обработки 90 секунд и более.

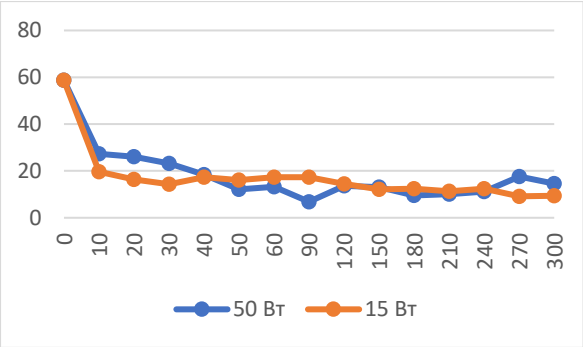


Рис. 4. График зависимости краевого угла смачивания от времени обработки поликора

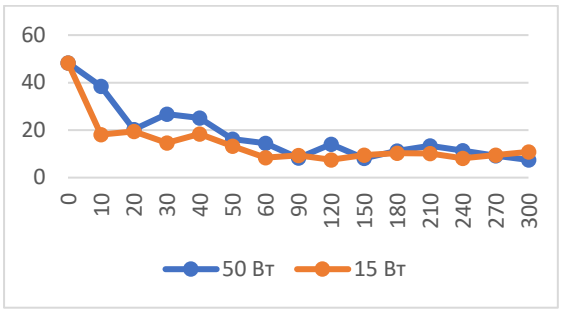


Рис. 5. График зависимости краевого угла смачивания от времени обработки шлифованного ВК-94

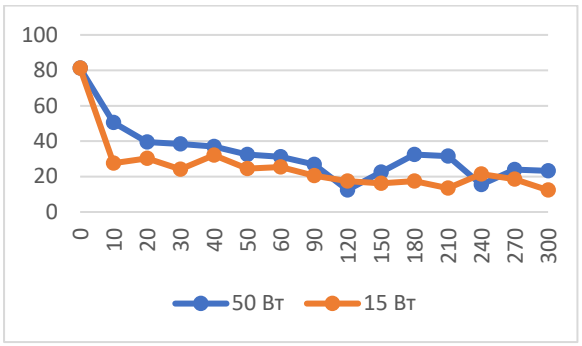


Рис. 6. График зависимости краевого угла смачивания от времени обработки глазурированного ВК-94

Зависимость краевого угла смачивания от времени обработки глазурированной подложки ВК-94 с топологическим рисунком в виде металлической пленки представлен на рис. 6. Как видно из графика, наличие металлического слоя снижает смачиваемость поверхности. Однако, несомненно, при обработке в плазме с меньшей мощностью разряда эффективность обработки выше, чем в плазме с более высокой мощностью. После достижения двух минут обработки краевой угол практически не изменяется, что свидетельствует о лучшей эффективности обработки данного материала.

Заключение

В результате проведенных экспериментальных исследований было установлено, что использованный метод очистки и активации в факеле плазмы диэлектрического барьерного разряда является эффективным как с позиции повышения гидрофильности, так и с точки зрения энерго- и ресурсосбережения, а также были установлены эффективные режимы воздействия плазмой диэлектрического барьерного разряда на поверхности образцов. Краевой угол смачивания снизился в 7.6 раз (с 46° до 6°) для ситалла СТ-50 в 6 раз (с 59° до 9.5°) для поликора ВК-100 в 6.5 раз (с 48° до 7°) для шлифованной подложки из корундовой керамики ВК-94 и в 6.6 раз (с 81° до 12°) для глазурированной подложки ВК-94, что говорит о повышении работы сил адгезии. Установлено, что наилучшие параметры для обработки керамических подложек находится в диапазоне 30-90 секунд.

Библиографические ссылки

1. Kotov D.A., Aksyuchits A.V., Zaparozhchanka Y.V., Zheliaznova K.K. Increase the glass surface hydrophilicity by treatment in plasma at atmospheric pressure. *PPPT-2022* 2022; 410-414.
2. Киселев М.Г., Савич В.В., Павич Т.П. Определение краевого угла смачивания на плоских поверхностях. *Вестник БНТУ* 2006; 1: 39-41.

ВРЕМЕННЫЕ ФОРМЫ ТЕРАГЕРЦЕВЫХ ИМПУЛЬСОВ, ГЕНЕРИРУЕМЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕТОДИОДНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР СО МНОЖЕСТВЕННЫМИ КВАНТОВЫМИ ЯМАМИ $In_xGa_{1-x}N/GaN$

Е.Р. Бурмистров, Л.П. Авакянц
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Ленинские горы 1, Москва 119991, Россия,
eugeni.conovaloff@yandex.ru; avakyants@physics.msu.ru

Методом терагерцевой спектроскопии с временны́м разрешением (THz–TDs) зарегистрированы временны́е формы электрического поля терагерцевых импульсов, возбуждаемых в гетероструктурах со множественными квантовыми ямами $In_xGa_{1-x}N/GaN$ лазерными импульсами длительностью 130фс в диапазоне температур от 90 до 170 К. Быстрое преобразование Фурье временных форм терагерцевых импульсов позволило получить частотные спектры мощности и фазового сдвига терагерцевого излучения, интерпретация которых дала возможность оценить время релаксации квазиимпульса, подвижность и эффективную массу основных носителей заряда в гетероструктурах с тремя и пятью квантовыми ямами $In_xGa_{1-x}N/GaN$. Значение подвижности, полученное методом THz–TDs, хорошо согласуется с данными холловских измерений.

Ключевые слова: гетероструктуры; квантовые ямы; двумерный электронный газ; терагерцевые частоты; фемтосекундные импульсы; резонанс; красное смещение.

TEMPORAL FORMS OF TERAHERTZ PULSES GENERATED USING LED'S HETEROSTRUCTURES WITH $In_xGa_{1-x}N/GaN$ MULTIPLE QUANTUM WELLS

Evgeny R. Burmistrov, Lev P. Avakyants
Lomonosov Moscow State University,
1 Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russia,
eugeni.conovaloff@yandex.ru; avakyants@physics.msu.ru

In this paper, heterostructures with $In_xGa_{1-x}N/GaN$ multiple quantum wells (MQWs) are used as sources of terahertz radiation. To generate terahertz pulses, radiation from a Ti: sapphire laser with an average output power of 57 mW, with a pulse duration of 130 fs and at a wavelength of 800 nm is used. Using the method of terahertz time–domain spectroscopy (THz-TDs), we register the temporal forms of the electric field of terahertz pulses in the temperature range from 90 to 170 K. The terahertz electromagnetic radiation arises as a result of multiphoton absorption of femtosecond laser pulses in the active region of heterostructures. The fast Fourier transform of temporal forms of terahertz pulses made it possible to obtain frequency spectra of the power and phase shift of terahertz radiation, the interpretation of which made it possible to estimate the relaxation time of the quasi-pulse, mobility and effective mass of the majority charge carriers in the heterostructures under study. Using a series of frequency power spectra and phase shift of terahertz radiation, temperature dependences of the effective mass and relaxation time of a two-dimensional electron gas (2DEG) were obtained. The 2DEG mobility obtained using the THz–TDs is consistent with that from Hall measurements. In the temperature range from 90 to 170 K, terahertz radiation demonstrates an oscillatory character with characteristic resonant frequencies. An increase in the sample temperature leads to a red shift of the resonant frequency, which is followed by a temperature renormalization of the effective mass of the majority charge carriers on a rather large scale by about 1.5 times.

Keywords: heterostructures; quantum wells; two-dimensional electron gas; terahertz frequencies; femtosecond pulses; resonance; red shift.

Введение

Метод терагерцевой спектроскопии с временны́м разрешением (THz–TDs) основан на генерации терагерцевых импульсов и детектировании их временны́х форм световыми импульсами фемтосекундной длительности.

В данной работе в качестве источников

терагерцевого излучения используются гетероструктуры InGaN/AlGaN/GaN со встроенными пьезоэлектрическими полями [1]. Гетероструктуры со МКЯ $In_xGa_{1-x}N/GaN$ преобразуют фемтосекундные оптические импульсы в терагерцевые электромагнитные волны [2].

Исследования проводящих свойств гетероструктур InGaN/AlGaN/GaN являются актуальными в связи с их широким практическим использованием в приборах микро- и оптоэлектроники [3]. Однако выходная мощность и эффективность излучения устройств на основе гетероструктур InGaN/AlGaN/GaN определяются подвижностью двумерного электронного газа (2DEG) во МКЯ $In_xGa_{1-x}N/GaN$.

Целью данной работы является определение методом THz–TDs времени релаксации квазиимпульса, подвижности и эффективной массы основных носителей заряда в гетероструктурах со МКЯ $In_xGa_{1-x}N/GaN$.

Экспериментальные образцы

Объектом исследования является типичная для светодиодных гетероструктур с тремя и пятью КЯ $In_xGa_{1-x}N/GaN$ в активной области слоевая структура (рис. 1). Исследовались промышленные образцы гетероструктур InGaN/AlGaN/GaN, выращенные методом газофазной эпитаксии (ГФЭ).

Для гетероструктур InGaN/AlGaN/GaN на подложке Al_2O_3 толщиной 430 мкм в направлении [0001] первым наращивался затравочный низкотемпературный слой GaN толщиной 5 мкм, предназначенный для уменьшения рассогласования постоянных кристаллических решеток между формируемыми слоями. Для улучшения структурного качества полупроводника и снижения плотности дислокаций в слоях гетероструктуры формировалась буферная сглаживающая сверхрешётка InGaN/GaN (20 периодов квантовая яма/квантовый барьер (КЯ/КБ) с толщинами 2/2 нм).

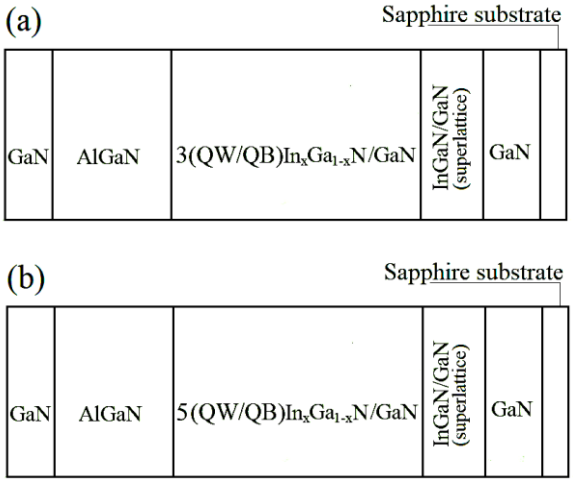


Рис. 1. Слоевая структура образцов с тремя и пятью КЯ $In_xGa_{1-x}N/GaN$ в активной области

Активная область гетероструктур состоит из трех и пяти квантовых ям/квантовых барьеров (КЯ/КБ) $In_xGa_{1-x}N/GaN$ с толщинами 2.5/15 нм и 3/12 нм. Последними формировались слои AlGaN толщиной 20 нм и GaN толщиной 110 нм.

Методика генерации терагерцевых импульсов и детектирования их временных форм

Регистрация временных форм электрического поля терагерцевых импульсов проводились на установке, схема которой приведена на рис. 2.

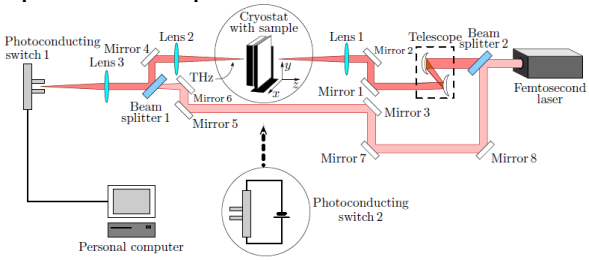


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для генерации терагерцевых импульсов и детектирования их временных форм

В схеме (рис. 2) источником излучения является Ti: сапфировый лазер с временным окном импульсов 130фс на длине волны 800 нм (ИК-излучение) со средней выходной мощностью 57 мВт и с частотой следования импульсов 60МГц.

Излучение Ti:сапфирового лазера диаметром пучка 1.8 мм с помощью делителя

пучка разделялось на пучок накачки и пробный пучок (референс) (рис. 2). Пучок накачки использовался в канале генерации терагерцевых импульсов. Референс использовался в когерентной схеме детектирования для управления детектором.

Поскольку Ti: сапфировый лазер настроен на длину волны 800 нм, используемый квант света имеет энергию 1.55 эВ. В исследованных гетероструктурах ширина запрещенной зоны в области КЯ InGaN равна 2.6 эВ. Следовательно, в результате двухфотонного поглощения фемтосекундных лазерных импульсов в КЯ InGaN возникают пространственно разделенные электроны и «дырки». Под действием встроенного пьезоэлектрического поля электрон-дырочная пара становится поляризованной. Это ведет к генерации переменного во времени дипольного момента в системе, который, в свою очередь, приводит к излучению терагерцевых электромагнитных волн.

В настоящей работе регистрировались две временны́е формы электрического поля терагерцевых импульсов $E_{on}(t)$ и $E_{off}(t)$. Временные формы $E_{on}(t)$ детектировались с помощью референса, время прихода которого регулировалось оптической системой задержки (рис. 2). Для регистрации временной зависимости $E_{off}(t)$ использовались две фотопроводящие антенны. Одна из них (ФП1) применялась в качестве детектора терагерцевых импульсов. Другая (ФП2) использовалась вместо криостата с образцами для преобразования подаваемых на нее фемтосекундных импульсов в терагерцевые (рис. 2). Обработка терагерцевых спектров эмиссии проводилась с помощью персонального компьютера.

Экспериментальные результаты

На рис. 3a, c представлены временные формы электрического поля терагерцевых импульсов, полученные для двух типов образцов гетероструктур при температуре 90К.

Временная форма терагерцевых импульсов $E_{on}(t)$ представляет собой макси-

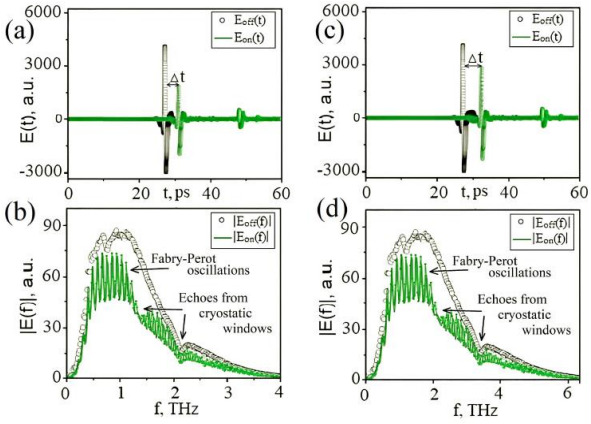


Рис. 3. Временные формы электрического поля терагерцевых импульсов для гетероструктур с тремя (a) и пятью (c) КЯ $In_xGa_{1-x}N/GaN$. Результат обработки соответствующих временных форм методом быстрого Фурье преобразования (b, d)

мум с положительными и отрицательными полуволнами. Максимум временной зависимости $E_{on}(t)$ соответствует дипольному отклику 2DEG как ответ на многофотонное возбуждение оптическими импульсами фемтосекундной длительности. Наложение многократных отражений терагерцевого импульса от границ раздела КБ/КЯ проявилось на рис. 3a, c в виде положительных полуволн.

На рис. 3a, c задержка Δt терагерцевого импульса с временной формой $E_{on}(t)$ относительно терагерцевого импульса с временной формой $E_{off}(t)$ является временем релаксации квазиимпульса 2DEG, которое равно 2.3 пс (рис. 3a) и 3.4 пс (рис. 3c).

Библиографические ссылки

1. Prudaev I., Sarkisov S., Tolbanov O. and Kosobutsky A. Photoluminescence and terahertz generation in InGaN/GaN multiple quantum well light-emitting diode heterostructures under laser excitation. *Phys. Stat. Sol. B* 2015; 252 (5).
2. S. van Capel P.J., Turchinovich D., Porte H.P. et al. Correlated terahertz acoustic and electromagnetic emission in dynamically screened InGaN/GaN quantum wells. *Phys. Rev. B* 2011; 84 (085317).
3. Sun G., Xu G., and Ding Y. Generation of terahertz radiation in LED heterostructures with multiple InGaN/GaN quantum wells. *IEEE J. Sel. Top.Quantum Electron* 2011; 17 (48).

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА НЕУПРУГИЕ ПРОЦЕССЫ В СОСТАРЕННЫХ СПЛАВАХ

В.Н. Варюхин[1)], В.В. Малашенко[1), 2)], Т.И. Малашенко[3)]
[1)]*Донецкий физико-технический институт им. Галкина,*
ул. Р. Люксембург 72, Донецк 283114, malashenko@donfti.ru
[2)]*Донецкий государственный университет, ул. Университетская 24, Донецк 283001*
[3)]*Донецкий национальный технический университет, ул. Артема 58, Донецк 283001*

В работе проанализировано надбарьерное скольжение ансамбля краевых дислокаций под действием мощного лазерного излучения в состаренном бинарном сплаве с высоким содержанием зон Гинье-Престона. Исследуемый механизм диссипации заключается в переходе кинетической энергии дислокации в энергию ее поперечных колебаний. Сила динамического торможения дислокации структурными дефектами, определяющая предел текучести и другие механические свойства материала, зависит не только от их концентрации, но и от спектра колебаний дислокации, в первую очередь от наличия в нем щели. Получена аналитическая зависимость динамического предела текучести бинарного сплава от плотности дислокаций при высокой концентрации зон Гинье-Престона. Получены условия, при которых эта зависимость является немонотонной и имеет минимум и максимум. Минимум имеет место при переходе от доминирования динамического торможения дислокации точечными дефектами к доминированию торможения другими дислокациями (тейлоровское упрочнение). Положение максимума соответствует значению плотности дислокаций, при которой их вклад в формирование спектральной щели становится доминирующим.

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

EFFECT OF LASER IRRADIATION ON INELASTIC PROCESSES IN AGED ALLOYS

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

The motion of dislocation ensemble in aged binary alloy under irradiation of high-power laser pulses is theoretically analyzed. The analysis was carried out within the framework of the theory of dynamic interaction of defects (DID). Dislocations make over-barrier sliding with such irradiation. This is a dynamic mode of dislocation movement. Dislocations overcome potential barriers without the help of thermal fluctuations. The dissipation mechanism under study consists in the transition of the kinetic energy of a dislocation to the energy of its transverse vibrations in the slip plane. The force of dynamic dragging of a dislocation by structural defects depends not only on their concentration, but also on the spectrum of dislocation vibrations, primarily on the presence of a gap in it. An analytical dependence of the dynamic yield stress of a binary alloy on the dislocation density is obtained. Typically, the dynamic yield stress increases with increasing dislocation density. This dependence is described by the Taylor ratio. But at high strain rate deformation of aged binary alloys, this ratio can be violated. It is shown that such dependence under certain conditions becomes nonmonotonic and can have a maximum and minimum. The position of the maximum is determined by the dislocation density, at which the interdislocation interaction becomes dominant during the formation of a gap in the vibrational spectrum. The minimum takes place at the transition from the dominance of dynamic drag of a dislocation by point defects to the dominance of drag by other dislocations (Taylor hardening).

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

Введение

Плотность дислокаций является важным параметром деформируемого кристалла, во многом определяющим его механические свойства. Повышение плотности дислокаций при квазистатическом деформировании обычно приводит к упрочнению материала. Такое упрочнение

описывается соотношением Тейлора, согласно которому прочность растет пропорционально квадратному корню из дислокационной плотности. Соотношение Тейлора является довольно универсальным. Оно выполняется как при квазистатическом деформировании функциональных материалов, так и при высокоскоростной деформации. Однако в случае высокоскоростной деформации состаренных бинарных сплавов с высоким содержанием зон Гинье-Престона, реализуемой в условиях мощного лазерного облучения, зависимость прочности и пластичности от плотности дислокаций становится значительно более сложной. При высокоскоростной деформации неупругое поведение кристаллов во многом определяется динамическими эффектами в дефектной системе кристалла. Эти эффекты адекватно описываются в рамках развитой нами теории динамического взаимодействия структурных дефектов (ДВД) [1-3].

Лазерные импульсы позволяют контролируемым образом влиять на изменение в системе структурных дефектов, тем самым оказывая существенное влияние на неупругие процессы в состаренных сплавах [4].

Основная часть

Рассмотрим скольжение системы бесконечных краевых дислокаций под действием постоянного внешнего напряжения σ_0 в плоскостях параллельных *XOZ* с постоянной скоростью *v* в состаренном бинарном сплаве, содержащем хаотически распределенные зоны Гинье-Престона и атомы второго компонента. Линии дислокаций параллельны оси *OZ*, их векторы Бюргерса имеют координаты $\mathbf{b} = (b,\ 0,\ 0)$. Положение *k*-ой дислокации определяется функцией

$$W_k(z,t) = vt + w_k(z,t) \qquad (1)$$

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

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

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

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

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

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

Вклад каждого типа дефектов в величину предела текучести будем вычислять во втором порядке теории возмущений:

$$\tau_{def} = <\frac{\partial\sigma_{xy}}{\partial X}w> = <\frac{\partial\sigma_{xy}}{\partial X}G\sigma_{xy}> \qquad (3)$$

где G – функция Грина уравнения движения дислокации. Фурье-образ этой функции имеет вид:

$$G(\omega,q) = \frac{1}{\omega^2 + i\beta\omega - c^2q^2};\ \beta = \frac{B}{m} \qquad (4)$$

Далее рассмотрим область скоростей деформации, которая ограничена неравенством:

$$\dot{\varepsilon} < \rho b^2 c\sqrt{\rho + \rho_0} \qquad (5)$$

В этой области сила динамического торможения дислокации зонами Гинье-Престона не зависит от скорости дислокационного движения. Соответственно, τ_G не зависит от скорости пластической деформации.

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

$$\omega^2(q_z) = c^2 q_z^2 + \Delta^2 \qquad (6)$$

Наличие спектральной щели означает, что дислокация совершает колебания в яме, которая перемещается по кристаллу вместе с ней. При воздействии лазерных импульсов плотность дислокаций достигает значений $10^{15} - 10^{16}$ м$^{-2}$.

Выполняя необходимые вычисления, получим аналитическое выражение зависимости динамического предела текучести бинарного сплава от плотности дислокаций:

$$\tau = \frac{D}{\sqrt{\rho + \rho_0}} + \frac{K}{\rho(\rho + \rho_0)} + \alpha\mu b\sqrt{\rho} \qquad (7)$$

$$D = \mu n_G b R\,; \qquad K = \frac{\mu n_d \chi^2 \dot{\varepsilon}}{b^3 c} \qquad (8)$$

Здесь μ – модуль сдвига, ρ – плотность дислокаций, n_G – объёмная концентрация зон Гинье-Престона, n_d – безразмерная концентрация атомов второго компонента, χ – параметр их размерного несоответствия. Именно наличие зон Гинье-Престона приводит к нарушению соотношения Тейлора в состаренных сплавах.

Заключение

Выполним численные оценки. Для типичных значений $n_G = 2 \cdot 10^{24}$ м$^{-3}$, $\chi = 10^{-1}$, $b = 3 \cdot 10^{-10}$ м, $R = 3 \cdot 10^{-9}$ м, $\dot{\varepsilon} = 10^6 c^{-1}$ $\rho = 10^{15}$ м$^{-2}$ получим, что вклад зон Гинье-Престона в величину динамического предела текучести составляет 10^8 Па, т.е. наличие таких структурных дефектов повышает предел текучести на десятки процентов. Проведенный анализ показывает, что наличие максимума и минимума зависимости динамического предела текучести от плотности дислокаций может наблюдаться в случае предельно высоких значений объёмной концентрации зон Гинье-Престона $n_G = 10^{23} - 10^{24}$ м$^{-3}$ и изменении плотности дислокаций в широких пределах – от 10^{11} м$^{-2}$ до 10^{15} м$^{-2}$.

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

Библиографические ссылки

1. Malashenko V.V. The effect of Guinier–Preston zones on the dynamic yield stress of alloys under the shock-wave load. *Technical Physics* 2017; 62(5): 810-811.
2. Malashenko V.V. Dynamic drag of edge dislocation by circular prismatic loops and point defects. *Physica B: Phys. Cond. Mat.* 2009; 404(2): 3890-3892.
3. Malashenko V.V. Dynamic drag of dislocation by point defects in near-surface crystal layer. *Modern Phys. Lett. B* 2009; 23(16): 2041-2047.
4. Tapasa K., Bacon D. J. and Osetsky Yu. N. Computer simulation of dislocation–solute interaction in dilute Fe–Cu alloys. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 2006; 14: 1153-1166.

НАГРЕВАНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ МЕТАЛЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ СО СЛОЖНОЙ ВРЕМЕННОЙ ФОРМОЙ

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

Проведено исследование воздействия лазерного излучения умеренной интенсивности на образцы из металлов (титан, медь, кадмий) при стандартных условиях атмосферного давления (10^5 Па) и температуры (300 К) через некоторое время после начала лазерного воздействия на твердое тело. Проведены расчеты нагревания облучаемого участка плоской поверхности образцов при различных значениях энергии отдельных пичков лазерного излучения. Построены временные зависимости температур на поверхности всех образцов. Получено удовлетворительное согласие результатов расчета с данными экспериментальных исследований.

Приведенная в работе приближенная модель расчета периодического нагревания и охлаждения облучаемого образца может быть использована для качественного описания нагревания рассмотренных материалов, по крайней мере в случае небольшого числа воздействующих на образец импульсов лазерного излучения.

Ключевые слова: импульсное лазерное излучение; поглощение излучения; нагревание; охлаждение; металл.

HEATING OF SURFACES OF METALS UNDER ACTION OF LASER PULSES WITH COMPLICATED TEMPORAL FORM

Sergey Vasiliev, Aleksey Ivanov, Edgar Karpovich, Anastasiya Sitkevich
Yanka Kupala State University of Grodno,
22 Ozheshko Str., 230023 Grodno, Belarus, ion_ne@mail.ru

The aim of this work is modeling of the temporal dependence of temperature within the spot of radiation focusing on the surface of solid during the action of pulse laser radiation with many-peak structure of laser pulse.

An investigation of the action of laser radiation with temperate intensity on the metal samples (titanium, cooper, cadmium) on the standard conditions of atmospheric pressure (10^5 Pa) and temperature (300 K) after some time from the beginning of laser action on solid is described. The scheme of experimental plant used in this work is described.

The calculations of heating of irradiated area of flat surfaces of the samples on the different values of energy of separate peaks of laser radiations were carried out. The duration of laser treating of matter leading to destruction of polymer to monomers and as a result evaporation and flaring out of PMMA was obtained. The temporal dependences of temperature on the surfaces of every sample were constructed.

A satisfactory agreement between the results of calculation and the data of experimental investigations was obtained.

It is indicated that approximate model of calculation of periodical heating and cooling of irradiated sample described in this work can be used for qualitative description of heating of examined matters at least in the case of small number of laser radiation pulses treating a sample.

Keywords: pulsed laser radiation; absorption of radiation; heating; cooling; metal.

Введение

Воздействие лазерного излучения на материал является чувствительным к группе сложных физических взаимосвязанных явлений, возникающих в процессе обработки материала. К ним относятся: нагрев поверхности мишени, приводящий к оптическим и теплофизическим изменениям свойств поверхности материала в области пятна фокусировки лазерного излучения, а именно температуры, коэффициента поглощения, температуропроводности, коэффициента теплопроводности, плотности; изменения фазового состояния: твёрдое вещество – жидкость – пар – плазма. В ряде случаев образовавшаяся плазма экранирует мишень от воздействующего лазерного излучения. При

этом излучение плазмы может вносить различный, от малого до большого, вклад в нагревание материала. Всё это приводит к уменьшению энерговклада излучения воздействующего лазера на мишень.

Окончательный результат воздействия лазерного излучения на вещество зависит не только от состояния поверхности материала, но и от параметров лазерного излучения (длина волны, пространственно-временная структура), которые могут изменяют свои значения, при прохождении излучения через образующийся на поверхности образца плазменный факел.

Взаимосвязь вышеперечисленных процессов создаёт более чем сложный образ протекания лазерной обработки материалов.

Целью данной работы является моделирование временной зависимости температуры ΔT в пределах пятна фокусировки излучения на поверхности твердого тела под воздействием лазерного импульса.

Основная часть

Облучение образцов осуществлялось рубиновым лазером ГОР-100М. Форма лазерного импульса имела сложную временную структуру, что в свою очередь имеет определяющую роль для расчёта изменения температуры на поверхности облучаемых образцов. Продолжительность воздействия лазерного импульса в режиме свободной генерации достигала τ = 1.2 мс. Энергия отдельно взятых пичков ЛИ длтельностью ~ 1 мкс варьировалась в промежутке E = 2 – 6 Дж. Нагревание материала описывается уравнением теплопроводности:

$$\frac{\partial T(\vec{r},t)}{\partial t} = a^2 \Delta T(\vec{r},t) + f(\vec{r},t) \quad (1)$$

Решение уравнения (1) с начальным условием

$$T(\vec{r},0) = T_0 = 300K \quad (2)$$

и граничным условием

$$\left(n \cdot grad\, T(\vec{r})\right) = 0 \quad (3)$$

описывающего нагревание плоской пластины непосредственно в ходе воздействия лазерного импульса (до «включения» механизма теплопроводности), имеет вид:

$$\Delta T = b\frac{d^2}{16l^2} \quad (4)$$

где: $b = \frac{E}{d^2}\frac{1-\rho_{от}}{c\gamma\sqrt{\alpha\tau^3}}$, E – энергия лазерного импульса (2 – 6 Дж), d – диаметр пятна фокусировки ЛИ, l – толщина образца, $\rho_{от}$ – коэффициент отражения, с – удельная теплоемкость, α – коэффициент температуропроводности, τ – время импульса, γ – плотность вещества.

Предполагается, что нагревание образцов происходит именно только в момент воздействия лазерного излучения, во все другие времена идет процесс охлаждения (остывания) материала мишени.

Предложенная модель для расчёта изменения температуры поверхности образцов качественно описывает нагревание области пятна фокусировки ЛИ, хоть и не учитывает некоторые процессы, такие как затраты энергии на фазовые переходы, а также другие процессы, протекающие не только в облучаемых материалах, но и непосредственно в близи их поверхности.

В промежутке времени t ~ 10 мкс между пичками лазерного импульса происходит охлаждение пластины посредством теплопередачи, которая в свою очередь является достаточно сложным процессом, состоящим из таких способов переноса теплоты, как кондуктивный (теплопроводность), тепловое излучение и естественная конвекция.

Аналитическое решение уравнения теплопроводности (1), описывающего охлаждение плоской пластины, приводится в безразмерном виде [1] и имеет вид:

$$\theta = \sum_1^\infty \frac{2\sin(\mu_n)}{\mu_n + \sin(\mu_n)\cos(\mu_n)} \cos(\mu_n \cdot X) \exp(-\mu_n^2 \cdot F_0) \quad (5)$$

Здесь $\theta = \frac{T(t)-T_в}{T_0-T_в}$, *T(t).*–.температура в момент времени t в точке x, $T_о$ – начальная температура пластины, $T_в$ – температура

охлаждающего воздуха (жидкости), $X = \frac{x}{L}$, $F_0 = \frac{a \cdot t}{L^2}$ – число Фурье, $a = \frac{\lambda}{C \cdot \rho}$ – коэффициент температуропроводности, μ_n – n-ный корень уравнения: $ctg(\mu) = \frac{\mu}{Bi}$, где $Bi = \frac{\alpha \cdot L}{\lambda}$ – число Био.

Временные зависимости температуры в области пятна фокусировки лазерного излучения на поверхности металлов при энергии воздействующего лазерного импульса E = 2 Дж представлены на рисунках 1, 2, 3.

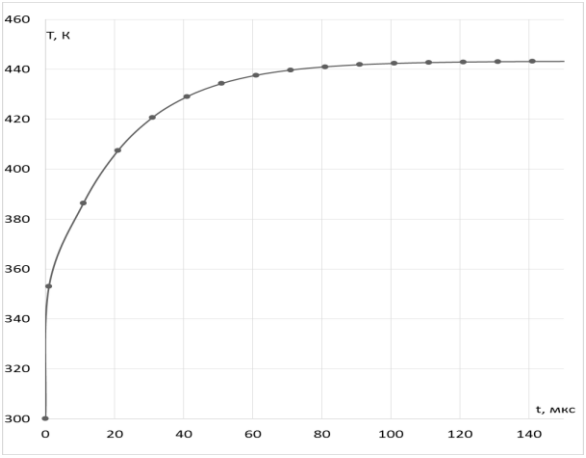


Рис. 1. Временная зависимость температуры в области пятна фокусировки ЛИ на поверхности пластины из титана в момент окончания воздействия излучения при энергии импульса E = 2 Дж

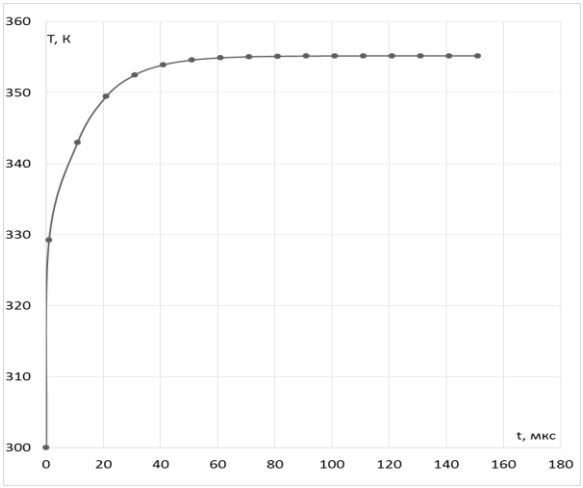


Рис. 2. Временная зависимость температуры в области пятна фокусировки ЛИ на поверхности пластины из кадмия в момент окончания воздействия излучения при энергии импульса E = 2 Дж

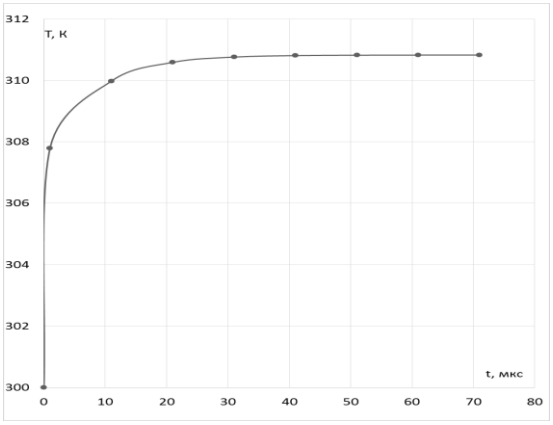


Рис. 3. Временная зависимость температуры в области пятна фокусировки ЛИ на поверхности пластины (медь) в момент окончания воздействия излучения из меди при энергии импульса E = 2 Дж

Заключение

Проведены расчеты нагревания облучаемого участка плоской поверхности образцов из металлов и диэлектрика (ПММА) при различных значениях энергии отдельных пичков лазерного излучения. Определены времена воздействия, при которых происходит разложение ПММА на мономеры и, как следствие, испарение и возгорание облучаемого материала. Построены временные зависимости температуры для всех образцов, а также рассчитаны максимально возможные достигаемые температуры при энергии лазерного импульса 2-6 Дж.

Подобная модель расчёта изменения температуры на поверхности металлов под воздействием лазерных импульсов не учитывает затрат энергии на испарение и плавление образца и ряд других процессов, протекающих как в облучаемом образце, так и у его поверхности. Тем не менее, подобная модель может быть использована для качественного описания нагревания рассмотренных материалов, по крайней мере в случае небольшого числа воздействующих на образец импульсов лазерного излучения.

Библиографические ссылки

1. Белко А.В., Иванов А.Ю., Комар В.Ф., Никитин А.В. Теоретические основы теплотехники. Гродно: ГрГУ, 2008: 54 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛА АБЛЯЦИИ НА ПРОЦЕССЫ НАПЫЛЕНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ ИЗ ОКСИДОВ МЕДИ ПРИ ЛАЗЕРНОМ РАСПЫЛЕНИИ МЕДИ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Е.С. Воропай[1)], М.Н. Коваленко[1)], Н.А. Алексеенко[2)], А.П. Зажогин[1)]
[1)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь
[2)]*Государственное научное учреждение «Институт порошковой металлургии им. академика О.В. Романа», ул. Платонова 41, Минск 220005, Беларусь*
voropay@bsu.by, kovalenkom@bsu.by, alekseenkon@rambler.ru, zajogin_an@mail.ru

Изучено влияние угла падения сдвоенных лазерных импульсов на целенаправленное формирование компонентного и зарядового состава лазерной плазмы методом лазерной искровой спектрометрии (спектрометр LSS-1). Изучены возможности получения газочувствительных нанопленочных резисторов из оксидов меди, с достаточно хорошими механическими и чувствительными характеристиками, методом абляции сдвоенными лазерными импульсами мишени, состоящей из сплава меди М2 на подложку из стеклотекстолита в атмосфере воздуха. Проведены исследования влияния угла падения и количества импульсов на процессы при целенаправленном формирование компонентного и зарядового состава лазерного факела, направляемого на подложку. Методом Орнштейна определена электронная температура в лазерном факеле для различных углов абляции мишени. Оценены параметры чувствительности сенсора на аммиак, воду, уксусную кислоту.

Ключевые слова: оксиды меди; газочувствительные сенсоры; импульсное лазерное распыление; температура лазерной плазмы; лазерная искровая спектрометрия.

NVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE ABLATION ANGLE ON THE DEPOSITATION PROCESSES OF GAS-SENSITIVE NANOFILM RESISTORS FROM COPPER OXIDES DURING LASER SPRAYING OF COPPER IN AIR ATMOSPHERE

E.S. Voropay[1)], M.N. Kovalenko[1)], N.A. Alekseenko[2)], A.P. Zajogin[1)]
[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus*
[2)]*State scientific institution "Institute of powder metallurgy named after academician O.V. Roman", 41 Platonov Str., 220005 Minsk, Belarus*
voropay@bsu.by; kovalenkom@bsu.by; alekseenkon@rambler.ru; zajogin_an@mail.ru

The influence of the angle of incidence of doubled laser pulses on the purposeful formation of the component and charge composition of laser plasma by the method of laser spark spectrometry (LSS-1 spectrometer) is studied. The possibilities of obtaining gas-sensitive nanofilm copper oxide resistors with sufficiently good mechanical and sensitive characteristics by ablation by double laser pulses of a target consisting of an M2 copper alloy on a fiberglass substrate in an air atmosphere are studied. The influence of the angle of incidence and the number of pulses on processes in the targeted formation of the component and charge composition of a laser jet directed onto a substrate has been carried out. The electron temperature in the laser jet was determined by the Ornstein method for various target ablation angles. It is shown that the temperature in the laser plume at an ablation angle of 50 deg is approximately 10% higher than at an angle of 90 deg, 5-7% - an angle of 70 deg. The parameters of the sensor sensitivity to ammonia, water, and acetic acid are estimated.

Keywords: copper oxides; gas sensitive sensors; pulsed laser sputtering; laser plasma temperature; laser spark spectrometry.

Введение

Улучшение функциональных характеристик химических газовых сенсоров может быть достигнуто за счет

использования в качестве газочувствительных материалов оксидов и оксидных композитов, для которых характерно изменение валентного состояния атомов металла при взаимодействии с молекулами детектируемого газа Для создания датчиков контроля состава атмосферного воздуха большой интерес представляют такие материалы, как оксиды металлов, в частности оксиды меди CuO и Cu_2O (с шириной запрещенной зоны 1.2 эВ и 2.1 эВ, соответственно) [1]. Преимуществами оксидов меди является их низкая стоимость и химическая стойкость. Пленки оксидов меди зарекомендовали себя в качестве чувствительного слоя газовых сенсоров для датчиков аммиака NH_3, оксида азота NO_2 и сероводорода H_2S [1]. Для последнего газа этот материал также используется в сочетании с оксидом олова [1]. Работа газочувствительных датчиков на оксидах металлов основана на изменении сопротивления образца под воздействием детектируемого газа, адсорбирующегося на поверхности полупроводника. Для существенного изменения сопротивления необходима развитая поверхность чувствительного слоя, т. е. высокая удельная площадь поверхности образца. Для процесса адсорбции детектируемых молекул важную роль играет состояние поверхности — количество и характер поверхностных адсорбционных центров.

Основным фактором, влияющим на качество материала, является довольно низкая проводимость материалов на основе оксидов меди. Для того чтобы повысить проводимость, число зарядовых носителей может быть увеличено как путем допирования исходного материала примесями, так и созданием дополнительных дефектов.

В литературе сообщалось о ряде методов синтеза материалов для разработки газовых датчиков с использованием полупроводниковых наноструктур *p*-CuO, легированных цинком, оловом, железом и т.д., таких как сольватермическое, термическое испарение, гидротермический и микроволновый гидротермальный, ультразвуковой распылительный пиролиз и электроосаждения [2].

Разрабатываемый в данной работе альтернативный подход основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) гибридной мишени из состоящей из последовательно склеенных пластинок из меди М2 и стали 08кп непосредственно в воздухе. Возникающий в этом случае относительно небольшой (порядка несколько мм) плазменный факел характеризуется высокой температурой, давлением, большой степенью ионизации элементов, поэтому он вполне способен обеспечить интенсивный поток частиц желаемой (высокой) энергии на близко расположенную подложку. При использовании схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа, контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц и управлением составом плазмы, направляемой на подложку.

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов медной мишени в воздушной атмосфере многослойных нанопленок из оксидов Cu для использования их в качестве газовых сенсоров.

Методика эксперимента

Разрабатываемый в данной работе альтернативный подход основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) мишени, состоящей из пластинки сплава меди М2, непосредственно в воздушной атмосфере. Возникающий в этом случае относительно небольшой (порядка несколько мм) плазменный факел характеризуется высокой температурой, давле-

нием, большой степенью ионизации элементов, поэтому он вполне способен обеспечить интенсивный поток частиц желаемой (высокой) энергии на близко расположенную подложку.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Длина волны 1.064 мкм, частота повторения импульсов 10 Гц. Лазерное излучение фокусировали на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 104 мм. Размер сфокусированного пятна примерно 50 мкм. Толщина медной пластинки 0.23 мм.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследований по зависимости интенсивности линии атомов Cu (510.525 нм) от количества импульсов для различных углов воздействии лазерных импульсов на мишень при энергии импульсов 53 мДж и интервала между импульсами 10 мкс приведены на рис. 1.

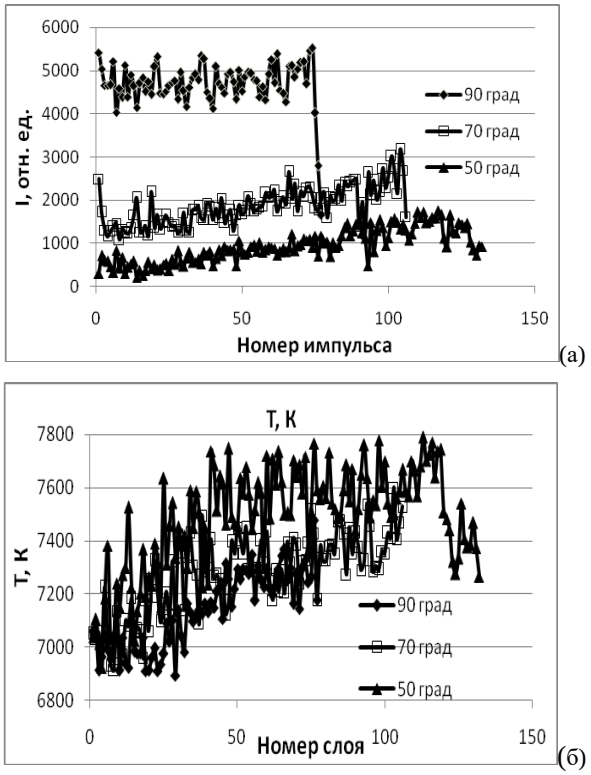


Рис. 1. Зависимости: а - интенсивности линии Cu (510.525 нм) и б - температуры от количества импульсов

Как видно из полученных данных, при увеличении угла интенсивность линии Cu (510.525 нм) падает, а необходимое количество импульсов для пробивки мишени значительно увеличивается.

При увеличении глубины кратера, формируемого при импульсно-периодическом лазерном воздействии на мишень, образующийся конический микроканал может служить аналогом сопла, проходя через которое, вещество мишени будет более эффективно кластеризоваться. Концентрация кластеров и их распределение за срезом сопла будет определяться геометрией сопла. Сопло с коническим профилем имеет преимущество: распределение плотности кластеров за его срезом является наиболее однородным.

Генерация кластеров включает в себя две стадии: на первой образуется атомарный или молекулярный пар (пучок), на второй он превращается в газ кластеров или пучок кластеров в результате охлаждения. Размеры кластеров существенно зависят как от количества вещества, так и от температуры плазмы в лазерном факеле. С увеличением температуры и быстрого расширения плазмы на выходе из микросопла атомы и ионы будут турбулентно перемешиваться и будут преимущественно формироваться нанокластеры. Температуру плазмы определяли методом Орнштейна по линиям меди. Результаты приведены на рис. 1б.

Из анализа графиков видно, что температура плазмы для угла абляции 50 град примерно на 10% выше, чем для угла 90 град и 5-7% по сравнению с углом 70 град.

Используя полученные выше результаты, мы провели исследования процессов напыления нанопленок. Напыление проводилось на поверхность фольгированного стеклотекстолита, с вытравленными полосками.

Начальное сопротивление пленки 2а более 1 ГОм при комнатной температуре. Исследована чувствительность пленки к парам воды, аммиака и уксусной кислоты.

Пленка хорошо реагирует на пары NH_3, относительно слабо на воду и практически не чувствует пары уксусной кислоты.

Заключение

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой при воздействии сдвоенных лазерных импульсов под разными углами абляции мишени, позволили определить оптимальное количество и параметры лазерных импульсов, позволяющими напылять газочувствительные нанопленочные резисторы из оксидов меди.

Библиографические ссылки

1. Матюшкин Л.Б., Решетникова А.А., Андронов А.О., Афоничева П.К. и др. Морфология, оптические и адсорбционные свойства слоев оксидов меди, осажденных из растворов комплексных соединений. *Физика и техника полупроводников* 2017; 51(5): 615-619.
2. Обвинцева Л.А. Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)* 2008; LII(2): 110- 118.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛА АБЛЯЦИИ НА ПРОЦЕССЫ НАПЫЛЕНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ ИЗ ОКСИДОВ МЕДИ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ ПРИ ЛАЗЕРНОМ РАСПЫЛЕНИИ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Е.С. Воропай[1)], М.Н. Коваленко[1)], Н.А. Алексеенко[2)], А.П. Зажогин[1)]
[1)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь*
[2)]*Государственное научное учреждение «Институт порошковой металлургии им. академика О.В. Романа», ул. Платонова 41, Минск 220005, Беларусь,*
voropay@bsu.by, kovalenkom@bsu.by, alekseenkon@rambler.ru, zajogin_an@mail.ru

Изучено влияние угла падения сдвоенных лазерных импульсов на целенаправленное формирование компонентного и зарядового состава лазерной плазмы методом лазерной искровой спектрометрии (спектрометр LSS-1). Изучены возможности получения газочувствительных нанопленочных резисторов из оксидов меди, легированных оксидами железа, с достаточно хорошими механическими и чувствительными характеристиками, методом абляции сдвоенными лазерными импульсами гибридной мишени состоящей из склеенных между собой пластинок из меди М2 и стали 08кп на подложку из стеклотекстолита в атмосфере воздуха. Проведены исследования влияния угла падения и количества импульсов на процессы при целенаправленном формирование компонентного и зарядового состава лазерного факела, направляемого на подложку. Резистор напылен на дорожку шириной 300 мкм, изготовленной в медной фольге на мишени из фольгированного стеклотекстолите. Оценены параметры чувствительности сенсора на аммиак, воду, уксусную кислоту.

Ключевые слова: оксиды меди; оксиды железа; газочувствительные сенсоры; импульсное лазерное распыление; температура лазерной плазмы; лазерная искровая спектрометрия.

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE ABLATION ANGLE ON THE DEPOSITATION PROCESSES OF GAS-SENSITIVE NANOFILM RESISTORS FROM COPPER OXIDES DOPED WITH IRON DURING LASER SPRAYING OF COPPER AND IRON IN AIR ATMOSPHERE

E.S. Voropay[1)], M.N. Kovalenko[1)], N.A. Alekseenko[2)], A.P. Zajogin[1)]
[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus*
[2)]*State scientific institution "Institute of powder metallurgy named after academician O.V. Roman", 41 Platonov Str., 220005 Minsk, Belarus,*
voropay@bsu.by, kovalenkom@bsu.by, alekseenkon@rambler.ru, zajogin_an@mail.ru

The influence of the angle of incidence of doubled laser pulses on the purposeful formation of the component and charge composition of laser plasma by the method of laser spark spectrometry (LSS-1 spectrometer) is studied. The possibilities of obtaining gas-sensitive nanofilm resistors from copper oxides doped with iron oxides, with sufficiently good mechanical and sensitive characteristics, are studied by ablation by double laser pulses of a hybrid target consisting of plates of M2 copper and 08kp steel glued together on a fiberglass substrate in an air atmosphere. The influence of the angle of incidence and the number of pulses on processes in the targeted formation of the component and charge composition of a laser jet directed onto a substrate has been carried out. The influence of the angle of incidence on the temperature of the near-surface plasma during the punching of copper samples and under the influence of a high-temperature expanding iron plasma on the exit of copper from the side walls of the formed microchannel has been studied. The resistor is deposited on a track 300 μm wide made in copper foil on a target made of foil fiberglass. The sensitivity parameters of the sensor for ammonia, water, and acetic acid were evaluated.

Keywords: copper oxides; iron oxides; gas sensitive sensors; pulsed laser sputtering; laser plasma temperature; laser spark spectrometry.

Введение

Улучшение функциональных характеристик химических газовых сенсоров может быть достигнуто за счет использования в качестве газочувствительных материалов оксидов и оксидных композитов, для которых характерно изменение валентного состояния атомов металла при взаимодействии с молекулами детектируемого газа Для создания датчиков контроля состава атмосферного воздуха большой интерес представляют такие материалы, как оксиды металлов, в частности оксиды меди CuO и Cu_2O (с шириной запрещенной зоны 1.2 эВ и 2.1 эВ, соответственно) [1]. Преимуществами оксидов меди является их низкая стоимость и химическая стойкость. Пленки оксидов меди зарекомендовали себя в качестве чувствительного слоя газовых сенсоров для датчиков аммиака NH_3, оксида азота NO_2 и сероводорода H_2S [1]. Для последнего газа этот материал также используется в сочетании с оксидом олова [1]. Работа газочувствительных датчиков на оксидах металлов основана на изменении сопротивления образца под воздействием детектируемого газа, адсорбирующегося на поверхности полупроводника. Для существенного изменения сопротивления необходима развитая поверхность чувствительного слоя, т. е. высокая удельная площадь поверхности образца. Для процесса адсорбции детектируемых молекул важную роль играет состояние поверхности — количество и характер поверхностных адсорбционных центров.

Основным фактором, влияющим на качество материала, является довольно низкая проводимость материалов на основе оксидов меди. Для того чтобы повысить проводимость, число зарядовых носителей может быть увеличено путем допирования исходного материала примесями. В зависимости от валентности допантов или вакантных позиций, в зонную структуру вводят примесные (акцепторные или донорные) уровни, приводящие к увеличению концентрации зарядовых носителей в ППО соединениях. В случае, когда трехвалентный катион замещен двухвалентным катионом, в валентной зоне возникает одно вакантное состояние, которое действует как дырка и дырочная проводимость увеличивается.

В литературе сообщалось о ряде методов синтеза материалов для разработки газовых датчиков с использованием полупроводниковых наноструктур *p*-CuO, легированных цинком, оловом, железом и т.д., таких как сольватермическое, термическое испарение, гидротермический и микроволновый гидротермальный, ультразвуковой распылительный пиролиз и электроосаждение [2].

Разрабатываемый в данной работе альтернативный подход основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) гибридной мишени, состоящей из последовательно склеенных пластинок из меди М2 и стали 08кп непосредственно в воздухе. Возникающий в этом случае относительно небольшой (порядка несколько мм) плазменный факел характеризуется высокой температурой, давлением, большой степенью ионизации элементов, поэтому он вполне способен обеспечить интенсивный поток частиц желаемой (высокой) энергии на близко расположенную подложку. При использовании схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа, контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц и управления составом плазмы, направляемой на подложку.

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов медной мишени в воздушной атмосфере нанопленок из оксидов Cu, легированных оксидами железа, для использования их в качестве газовых сенсоров.

Основная часть

Разрабатываемый в данной работе альтернативный подход основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) гибридной мишени из состоящей из последовательно склеенных пластинок из меди М2 и стали 08кп непосредственно в воздухе.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Лазерное излучение фокусировали на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 104 мм. Частота повторения импульсов 10 Гц. Размер сфокусированного пятна примерно 50 мкм. Толщина медной пластинки 0.23 мм. Толщина стальной пластинки 1 мм.

Результаты исследований по зависимости интенсивности линии атомов Cu (510.525 нм) и Fe (407.174 нм) от количества импульсов для различных углов воздействии лазерных импульсов на мишень при энергии импульсов 53 мДж и интервала между импульсами 10 мкс приведены на рис. 1.

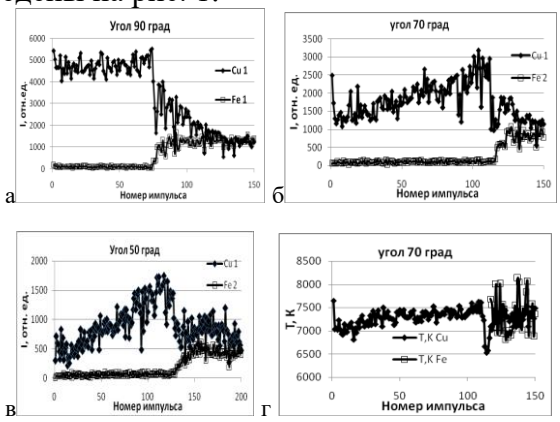


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий Cu (510.525 нм) и Fe (407.124 нм) от количества импульсов: а – угол 90˚; б – угол 70˚; в - угол 50˚; г - температура

Как видно из полученных данных, при увеличении угла интенсивность линии Cu падает, а скорость пробивки медной пластинки заметно уменьшается.

В нашем случае появление плазменно-пылевой области, отстоящей на определенное расстояние от поверхности, приводит с одной стороны к дополнительной экранировке, а с другой, по-видимому более важной, к созданию высокотемпературного плазменного облака высокого давления, взаимодействующего с боковой поверхностью микроканала в медной мишени, испаряя ее стенки. Образующиеся при этом окисленные продукты будут турбулентно перемешиваться и разлетаться преимущественно по направлению отверстия, формируя лазерный факел, направленный на подложку. Из анализа рисунков можно сделать вывод, что угол абляции порядка 70˚ обеспечивает более благоприятные условия для получения смешанных нанопродуктов из оксидов меди и железа. Температура электронов в лазерном факеле определена методом Орнштейна по линиям меди и железа. Результаты для угла 70 град приведены на рис. 1г.

Заключение

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы показали, что, изменяя угол падения и количество лазерных импульсов в серии, возможно целенаправленно менять состав прекурсоров для изготовления тех или иных нанопленочных газочувствительных резисторов.

Библиографические ссылки

1. Матюшкин Л.Б., Решетникова А.А., Андронов А.О., Афоничева П.К. и др. Морфология, оптические и адсорбционные свойства слоев оксидов меди, осажденных из растворов комплексных соединений. *Физика и техника полупроводников* 2017; 51(5): 615-619.
2. Обвинцева Л.А. Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)* 2008; LII(2): 110-118.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССА ОБРАТНОГО ОСАЖДЕНИЯ ОКСИДОВ Cu и Al НА СКОРОСТЬ ПРОБИВКИ Al МИШЕНИ СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Е.С. Воропай[1)], М.Н. Коваленко[1)], Н.А. Алексеенко[2)], Л.В. Маркова[2)]
[1)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь*
[2)]*Государственное научное учреждение «Институт порошковой металлургии им. академика О.В. Романа», ул. Платонова 41, Минск 220005, Беларусь, voropay@bsu.by, kovalenkom@bsu.by, alekseenkon@rambler.ru*

Проведено исследование процессов образования смешанных нанопорошков Al, оксидов меди и алюминия, прекурсоров для получения нанокерамик типа $CuAlO_2$ и $CuAl_2O_4$ при воздействии сдвоенных лазерных импульсов энергией 53 мДж и междуимпульсным интервалом 10 мкс на мишень, состоящую из пластинок алюминия марки АД1 и меди марки М2, склеенных между собой, и помещенную в закрытую стеклянную прямоугольную кювету. Установлено, что последовательное воздействие серий сдвоенных лазерных импульсов на мишень из алюминия, а затем на мишень из меди приводит к многократному увеличению выхода субоксидов AlO, ионов и атомов алюминия и меди в лазерном факеле. Установлено, что при использовании большого количества точек, для увеличения выхода продуктов, наблюдается уменьшение количества импульсов, необходимых для пробивки мишени из алюминия. Показано, что это обусловлено влиянием оксида меди, напыленного на алюминий, при пробивке предыдущих точек за счет обратного осаждения. Показана возможность получения прекурсоров для получения нанокерамик типа $CuAl_2O_4$ и $CuAlO_2$.

Ключевые слова: нанопорошки; Al_2O; оксиды меди; $CuAlO_2$; $CuAl_2O_4$; импульсное лазерное распыление; лазерная искровая спектрометрия.

NVESTIGATIONS OF THE INFLUENCE OF THE PROCESS OF REDEPOSITION OF OXIDES OF Cu AND Al ON THE RATE OF PUNCHING OF AN TARGET BY TWIN LASER PULSES

E.S. Voropay[1)], M.N. Kovalenko[1)], N.A. Alekseenko[2)], L.V. Markova[2)]
[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus*
[2)]*State scientific institution "Institute of powder metallurgy named after academician O.V. Roman", 41 Platonov Str., 220005 Minsk, Belarus*

The processes of formation of mixed Al nanopowders, copper and aluminum oxides, precursors for obtaining nanoceramics of the $CuAlO_2$ and $CuAl_2O_4$ types under the action of dual laser pulses with an energy of 53 mJ and between a pulse interval of 10 μs on a target consisting of plates of AD1 aluminum and M2 copper were studied. glued together and placed in a closed glass rectangular cuvette. It has been established that the successive action of a series of dual lasers on an aluminum target and then on a copper target leads to a multiple increase in the yield of AlO suboxides, ions and atoms of aluminum and copper in a laser jet, compared with the single-pulse method of obtaining materials. It has been established that when using a large number of points to increase the yield of products, there is a decrease in the number of pulses required to punch through an aluminum target. It is shown that this is due to the effect of copper oxide sprayed on aluminum, when punching the previous points, due to reverse deposition. The temperature of the near-surface copper plasma was studied during the punching of a copper sample and under the influence of a high-temperature expanding copper plasma on the exit of aluminum atoms from the side walls of the formed microchannel. The possibility of obtaining precursors for obtaining nanoceramics of the $CuAlO_2$ and $CuAl_2O_4$ types is shown.

Keywords: nanopowders; Al_2O_3; copper oxides; $CuAlO_2$; $CuAl_2O_4$; pulsed laser sputtering; laser spark spectrometry.

Введение

В настоящее время нанопорошковые технологии являются одним из самых распространенных направлений в нано-

технологиях. Получаемые с их помощью нанопорошки (НП) находят применение в электронике, медицине, биологии, химическом катализе и других областях науки и техники. НП технологии также используются для конструирования объемных изделий, получения новых видов нанокерамик. Поэтому развитие методов синтеза наночастиц (НЧ) с требуемыми свойствами, главными из которых являются размер, форма, химический состав, структура и степень агломерации НЧ, является важной практической задачей [1].

Особый интерес в последнее время вызвало обнаружение эффективных термоэлектрических свойств у полупроводникового соединения алюмината меди ($CuAlO_2$), относящегося к группе прозрачных проводящих оксидов с электрической проводимостью дырочного типа (p-ППО) [2]. Полупроводниковое соединение $CuAlO_2$ относится к семейству оксидов с кристаллической структурой типа делафоссита, которые имеют химическую формулу $AIBIIIO_2$, где AI – одновалентные катионы, такие как Cu^+, Ag^+, Pd^+, Pt^+, и BIII – трехвалентные катионы, такие как Al^{+3}, Ga^{+3}, Cr^{+3}, Fe^{+3}.

Большинство методов и, в частности, магнетронное распыление и испарение пучком электронов требуют строгой высоковакуумной среды и сложного рабочего процесса [1].

Достоинством лазерного излучения при испарении большинства материалов является малая глубина проникновения луча вглубь материала, что позволяет испарять мишени при относительно малых затратах энергии. Лазерно-химический способ одновременно решает и задачу по созданию и использованию химически активной плазмы, полученной в результате воздействия лазерного излучения на газовую среду.

Существенным недостатком, ограничивающим применение моноимпульсного лазерного воздействия для получения качественных НП при умеренных плотностях мощности является механизм объемного испарения, который может быть источником конденсированного вещества и капель в продуктах испарения. Недостатком является также его низкая эффективность. В отличие от этого при использовании схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму в атмосфере воздуха возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа, контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц в плазме и управления составом прекурсоров-нанопорошков для изготовления специальных нанокерамик.

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов алюминиевой и медной мишеней в воздушной атмосфере нанопорошков Al оксидов Cu и Al_2O_3 для использования в технологиях получения нанокерамик $CuAlO_2$.

Методика эксперимента

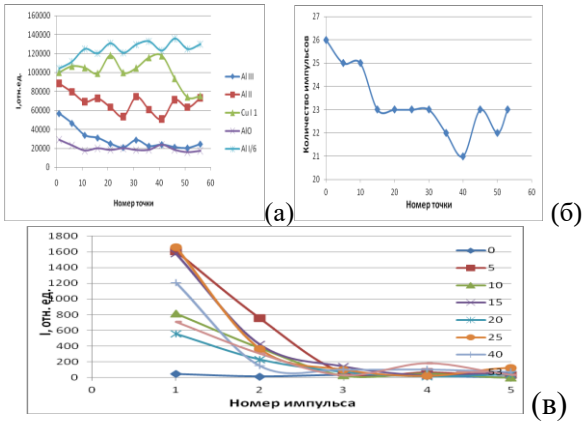
Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Лазерное излучение фокусировали на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 104 мм. Размер сфокусированного пятна примерно 50 мкм.

Для получения нанопорошков использовалась гибридная мишень, состоящая из склеенных между собой пластинок из сплавов АД1 и М2, которая размещалась в закрытой крышкой прямоугольной стеклянной кювете размером 40х20х30 мм.

Для оценки возможности практического получения нанопорошков были использованы энергия импульсов 53 мДж, интервал между импульсами 10 мкс. Облучение проводили сериями из 110 сдвоенных импульсов на точку мишени. Всего было 56 точек, с шагом 0.5 мм. 7 строчек по 8 точек в строчке. Размер области облучения на мишени 4х4 мм.

Результаты и их обсуждение

Развитие процессов в воздушной среде и в лазерном факеле от номера точки приведено на рис. 1а.



(а) (б) (в)

Рис. 1. Зависимости: а - интенсивности линий от номера точки; б – количества импульсов от номера точки; в - интесивности линии меди от номера импульса

Анализ графиков на рис.1а показывает, что наблюдается сильная зависимость интенсивности всех линий от точки. Уже при небольшом числе пробитых точек интенсивность ионных линий алюминия падает в несколько раз, аналогичное наблюдается и для полосы AlO. В то же время интенсивность атомной линии Al и линии меди увеличивается примерно на 20 %. В последующем периоде интенсивность атомных и ионных линий Al остается более-менее постоянной. Интенсивность же линии меди после 40 точки уменьшается практически в 2 раза.

Для изучения возможных причин таких закономерностей для Al были определены количества импульсов, необходимых для пробоя мишени из сплава алюминия АД1 толщиной 0.22 мм. Результаты анализа, представленные на рис. 1б, показывают существенное увеличение скорости пробивки по сравнению с первой точкой.

Для выяснения причин, приводящих к указанным фактам, были изучены изменения в спектрах от номера импульса для небольшого количества импульсов. Результаты для линии меди Cu I (510.525 нм) приведены на рис. 1в. Видно, что главной причиной увеличения скорости пробивки является напыление на поверхность мишени оксидов меди, имеющих коэффициент поглощения для линии 1.064 нм порядка 0.8-0.85, что существенно выше, чем для окисленной поверхности алюминия, примерно равной 0.08.

Картина плазмообразования в воздушной среде при формировании глубоких отверстий сдвоенными импульсами (интервал 10 мкс) приводит к появлению одновременно двух разнесенных в пространстве плазменных образований. В этом случае появление плазменно-пылевой области, отстоящей на определенное расстояние от поверхности, приводит, с одной стороны, к дополнительной экранировке, а с другой, по-видимому, более важной, к созданию высокотемпературного плазменного облака высокого давления, разлетающегося преимущественно по направлению отверстия. Образующиеся при этом окисленные продукты будут турбулентно перемешиваться и оседать частично обратно на мишень.

Заключение

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на гибридную мишень, состоящую из последовательно склеенных пластинок из алюминия и меди, позволили установить, что при использовании большого количества точек, используемых для увеличения выхода продуктов, наблюдается уменьшение количества импульсов, необходимых для пробивки мишени из Al. Показано, что это обусловлено влиянием оксида меди, напыленного на алюминий, при пробивке предыдущих точек за счет обратного осаждения.

Библиографические ссылки

1. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. 416 с.
2. Kawazoe H., Yasukawa M., Hyodo H., Kurita M., H. Yanagi, and Hosono H. P-type electrical conduction in transparent thin films of $CuAlO_2$. *Nature* 1997; 389; 939-942.

ЛАЗЕРНОЕ ТРАВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ КАК АЛЬТЕРНАТИВА ХИМИЧЕСКОМУ ТРАВЛЕНИЮ

В.Ю. Железнов, Т.В. Малинский, В.Е. Рогалин, Ю.В. Хомич, С.А. Филин
Институт электрофизики и электроэнергетики РАН,
Дворцовая наб. 18, Санкт-Петербург 191186, Россия,
vyuzheleznov@ieeras.ru, tmalinsky@yandex.ru, ykhomich@yandex.ru,
v-rogalin@mail.ru, safilin@mail.ru

Ввиду экологических проблем с химическими травителями ведутся активные исследования альтернативных методов выявления дефектов в полупроводниках и металлах. В работе рассматривается экологически безопасный метод «сухого» лазерного травления. Успешно использован Nd:YAG лазер (третья гармоника, длина волны λ = 355 нм, длительность импульса τ = 10 нс, частота f = 100 Гц, размер пятна 100-200 мкм). Он был апробирован при выявлении дислокаций в монокристаллах германия, а также для визуализации границ зерен в бескислородной меди и сплавах - Cu-Cr, Cu-Zr, Cu-Cr-Zr, и латуни. Результат получен в режиме оптикопластического эффекта (плотность энергии импульса We ~ 0.1-1.0 Дж/см^2).

Ключевые слова: экология; лазерное травление; модификация поверхности; химическое травление; наносекундный УФ лазер; германий; сплавы меди.

LASER ETCHING OF METALS AND SEMICONDUCTORS AS AN ALTERNATIVE TO CHEMICAL ETCHING

V.Yu. Zheleznov, T.V. Malinskiy, Yu.V. Khomich, V.E. Rogalin, S.A. Filin
Institute of Electric Phisics and Electric Power Engineering, RAS,
18 Dvortsovaya Quay, 191186 St. Petersburg, Russia,
vyuzheleznov@ieeras.ru, tmalinsky@yandex.ru, ykhomich@yandex.ru,
v-rogalin@mail.ru, safilin@mail.ru

In view of ecological problems with chemical etchants, there is active research into alternative methods for detecting defects in semiconductors and metals. The paper considers an environmentally relatively safe method of "dry" laser etching. A Nd:YAG laser was successfully used (third harmonic, wavelength λ = 355 nm, pulse duration τ = 10 ns, frequency f = 100 Hz, spot size 100-200 μm). The frequency-pulse radiation of the laser was scanned over the surface of the sample along a raster trajectory ("snake") in accordance with the program specified by the computer. Neighboring spots overlapped by 98%. Each sector was exposed to ~30 laser pulses. Laser etching was implemented to detect dislocations in polished n-type germanium single crystals (crystallographic plane {111}), as well as to visualize grain boundaries in oxygen-free copper and its alloys - Cu-Cr, Cu-Zr, Cu-Cr-Zr, and brass. The result was obtained in the optoplastic effect mode (at the pulse energy density We ~ 0.1-1.0 J/cm^2). Such surface treatment showed intense thermomechanical processes in the near-surface layer of the samples heated to premelting temperatures. Sharp heating and rapid cooling markedly affected the behavior of structural defects. Before and after exposure, the surface structure of the samples was studied using a Zygo NewView 7300 multibeam optical profilometer and a JSM-7001F JEOL scanning electron microscope (SEM). Laser etching, in addition to ecological attractiveness, has a number of technical advantages, namely: high efficiency; no need to make images for research; the ability to take measurements on an unused area of finished details. To obtain such data in a metallographic laboratory, it is sufficient to have a microscope and a commercially available Nd:YAG laser or another laser with similar characteristics.

Keywords: ecology; laser etching; surface modification; chemical etching; nanosecond UV laser; germanium; copper alloys.

Введение

В последнее время экологические проблемы стали одной из важнейших тем научных разработок. В металлургии и электронной промышленности активно применяется химическое травление. В настоящее время это общепринятый метод выявления структурных дефектов полупроводников и металлов. Данные о дефектах - важная характеристика материала, ко-

торая указывается в паспорте на выпускаемую продукцию.

Работа с химическими реактивами и их последующая утилизация является непростой и дорогостоящей задачей. Это особенно заметно в связи с постоянно ужесточающимися экологическими требованиями. Поэтому сейчас ведутся активные исследования альтернативных методов выявления дефектов в полупроводниках и металлах.

Известна обработка материалов лазерными импульсами [1] с целью модификации поверхности. Существует наиболее используемый абляционный режим обработки. При воздействии наносекундных УФ импульсов он проявляется при We ≥ 1 Дж/см^2 [2] и характерен появлением оптического пробоя воздуха вблизи поверхности образца, сопровождаемым плавлением и испарением материала при заметном кратерообразовании.

Более интересным представляется оптикопластический эффект. Он недавно обнаружен [3], проявляется при We ~ 0.1-1.0 Дж/см^2. Сейчас эффект активно исследуется, так как в этом случае еще в конденсированном состоянии в кристаллической структуре происходят интенсивные процессы преобразования дефектов.

В данной работе сообщается о некоторых экспериментах по исследованию оптикопластического эффекта, представляющих определенный интерес для экологии. Обнаружен режим лазерного травления. Выявлены дислокации в монокристаллах германия и визуализированы границы зерен в заготовках из сплавов меди.

Методика эксперимента

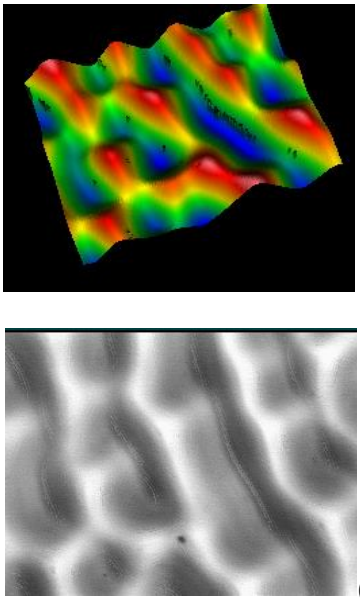
Исследовались полированные монокристаллы германия n-типа (кристаллографическая плоскость {111}), а также полированные образцы бескислородной меди и ее сплавов - Cu-Cr, Cu-Zr, Cu-Cr-Zr, и латуни. Воздействовали на эти материалы сканирующими потоками излучения Nd:YAG лазера (третья гармоника, длина волны λ = 355 нм, длительность импульса τ = 10 нс, частота f = 100 Гц, размер пятна 100-200 мкм, We ~ 0.1-1.0 Дж/см^2).

В неподвижном луче образец перемещался по растровой траектории ("змейка") по заданной компьютером программе. Перекрытие соседних пятен - 98 %. Каждый участок подвергался воздействию ~ 30 лазерных импульсов.

До и после воздействия структура поверхности образцов исследовалась при помощи профилометра Zygo NewView 7300 и растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-7001F, JEOL. Более подробно методика изложена в [3-7].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показана поверхность монокристалла Ge {111} после лазерного воздействия (We = 1.14 Дж/см^2) [8]. Аналогичные результаты были получены на монокристаллах Si [9].



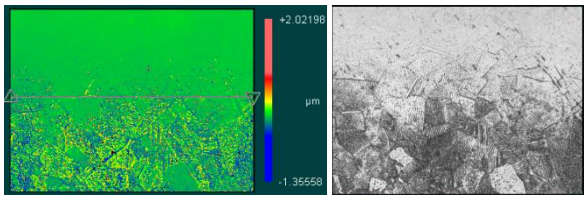
(а) (б)

Рис. 1. Поверхность монокристалла Ge {111} после воздействия (We = 0.6 Дж/см^2): *а* — трехмерное изображение; б — оптическая микрофотография; (Zygo NewView 7300)

Такая обработка поверхности проявила интенсивные термомеханические процессы в нагретом до предплавильных температур приповерхностном слое образцов. Резкий нагрев и стремительное охлаждение заметно повлияли на поведение структурных дефектов. В монокристаллах Ge

выявлена дислокационная структура. Полученные ямки травления идентичны выявляемым при химическом травлении.

Границы зерен, проявившиеся на полированной поверхности сплава Cu-Cr после воздействия 30 импульсов с We ~ 0.6 Дж/см^2 показаны на микрофотографии (рис. 2). Аналогичные результаты получены как на меди, так и на других исследованных сплавах.



(а) (б)

Рис. 2. Край облученной зоны образца Cu-Cr, We ~ 0.6 Дж/см^2, а) профиль поверхности, б) микрофотография (Zygo NewView 7300)

Заключение

Для получения подобных данных в металлографической лаборатории достаточно иметь микроскоп и серийно выпускаемый Nd:YAG лазер или другой, имеющий подобные характеристики. Его желательные параметры: третья гармоника, длина волны $\lambda = 355$ нм, длительность импульса ~ 10 нс, частота 10-100 Гц, энергия-несколько мДж. Использование УФ диапазона желательно, так как большинство металлов в этом диапазоне теряют значительную долю отражательной способности [3].

Энергетический диапазон, в котором наблюдается эффект лазерного травления, весьма узок, и поэтому требуется тщательное соблюдение требуемых параметров излучения. Для каждого материала они должны уточняться.

Лазерное травление, помимо экологической привлекательности, имеет ряд технических преимуществ, а именно:

высокая оперативность;

отсутствие необходимости изготовления образов для измерений;

возможность проводить измерения на неиспользуемом участке готовых деталей.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания по научной деятельности № 75-03-2022-056 с использованием ресурсов ЦКП ТвГУ. Авторы признательны Ивановой А.И. и Каплунову И.А. за результаты электронно-микроскопического анализа.

Библиографические ссылки

1. Хомич В.Ю., Шмаков В.А. Механизмы и модели прямого лазерного наноструктурирования материалов. *Успехи физических наук* 2015; 185(5): 489-499.
2. Анисимов С.И., Имас Я.А., Романов Г.С., Ходыко Ю.В. Действие излучения большой мощности на металлы. Москва: Наука; 1970. 272 с.
3. Малинский Т.В., Рогалин В.Е. Предпороговые эффекты при воздействии ультрафиолетовых лазерных импульсов на медь и ее сплавы. *Журнал технической физики* 2022; 92(2): 268-273.
4. Железнов В.Ю., Малинский Т.В., Миколуцкий С.И., Рогалин В.Е., Филин С.А., Хомич Ю.В., и др. Способ получения микроструктур на поверхности полупроводника Патент РФ 2756777 С1, 05.10.2021. Заявка № 2020143471 от 28.12.2020.
5. Железнов В.Ю., Малинский Т.В., Миколуцкий С.И., Рогалин В.Е., Филин С.А., Хомич Ю.В., и др. Способ обработки поверхности цветного металла путем формирования микрорельефа. Патент РФ № 2764777 С1, 21.01.2022, Заявка: 2021101647, 26.01.2021,
6. Kaplunov Ivan, Malinskiy Taras, Mikolutskiy Sergey, Rogalin Vladimir, Khomich Yuriy, Zheleznov Vladislav, et al. Features of Brass Processing with Powerful Ultraviolet Lasers of Nanosecond Duration. *Materials Science Forum* 2022; 1049: 11-17.
7. Khomich Yu V, Malinskiy T V, Mikolutskiy S I, Rogalin V E, Yamshchikov V A, Kaplunov I A, et al. Powerful ultraviolet laser pulse impact on polished metals and semiconductors. *Journal of Physics: Conference Series* 2020; 1697: 012254.
8. Железнов В.Ю., Малинский Т.В., Миколуцкий С.И., Рогалин В.Е., Филин С.А., Хомич Ю.В., и др. Лазерное травление германия. *Письма в Журнал технической физики* 2021; 47**(**14): 18-20.
9. Железнов В.Ю., Малинский Т.В., Миколуцкий С.И., Рогалин В.Е., Филин С.А., Хомич Ю.В., и др. Модификация поверхности германия при воздействии излучения наносекундного ультрафиолетового лазера. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники* 2020; 23(3):203-212

АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В ЛЕГИРОВАННОМ МЕДЬЮ КРИСТАЛЛЕ НИОБАТА ЛИТИЯ

Т.А. Журин, Э.В. Комов, С.М. Шандаров, М.Г. Кистенева
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
пр. Ленина 40, Томск 634050, Россия, timoxazh1@gmail.com, mazaratik777@mail.ru, stanislavshandarov@gmail.com, m-kisteneva@mail.ru

Представлены результаты экспериментальных исследований спектральных зависимостей коэффициента пропускания в легированном медью кристалле ниобата лития в спектральном диапазоне 300-1100 нм. Спектральные зависимости оптического поглощения в легированном медью кристалле ниобата лития, с его увеличенными значениями для $\lambda < 550$ нм и $\lambda > 800$ нм по сравнению с нелегированным образцом, аппроксимировались в рамках модели, учитывающей вклад как процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости с глубоких донорных центров с нормальным законом распределения концентраций по энергии ионизации, так и внутрицентровых переходов с гауссовым видом частотных зависимостей, для примесных ионов в зарядовых состояниях Cu^{+} и Cu^{2+} соответственно.

Ключевые слова: ниобат лития; оптическое поглощение; спектральная зависимость.

STUDY OF OPTICAL ABSORPTION SPECTRA IN A COPPER-DOPED LITHIUM NIOBATE CRYSTAL

Timofey Zhurin, Eduard Komov, Stanislav Shandarov, Marina Kisteneva
State University of Control System and Radioelectronics,
40 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia, timoxazh1@gmail.com, mazaratik777@mail.ru, stanislavshandarov@gmail.com, m-kisteneva@mail.ru

The results of experimental studies of the spectral dependences of transmission coefficient in a copper-doped lithium niobate crystal in the spectral range 300-1100 nm are presented. Copper films were deposited on the optically polished surface of the plate from both sides by magnetron sputtering. Diffusion occurred at the temperature of 600 ºC for five hours, followed by natural cooling over a period about 12 hours. It is shown that copper doping leads to decrease in optical transmission at wavelengths $\lambda < 550$ nm and $\lambda > 800$ nm compared to the initial values for the undoped sample. Spectral dependences of optical absorption in a copper-doped lithium niobate crystal were approximated in the framework of the impurity absorption model, which takes into account the contribution of both photoexcitation of electrons to the conduction band from deep donor centers with a normal distribution law of concentrations in terms of ionization energy, and intracenter transitions with Gaussian type of frequency dependencies. We take into account one intracenter transition with Gaussian spectral characteristics with maxima at quantum energies equal to 1.22 eV. For the transitions of electrons to the conduction band two deep donor centers were taken into account with average ionization energies of 2.66 and 3.72 eV.

Keywords: lithium niobate; optical absorption; spectral dependence.

Введение

Кристаллы ниобата лития находят широкое применение в разнообразных оптических устройствах. Легирование кристаллов ниобата лития позволяет изменять его свойства в широких пределах. Объемно-легированные кристаллы $LiNbO_3$:Fe, где ионы железа обеспечивают высокий фотовольтаический отклик [1-3], используются в оптических пинцетах. К материалам с хорошими фотовольтаическими свойствами относятся и легированные медью кристаллы $LiNbO_3$:Cu [4], при этом они могут быть получены методом высокотемпературной диффузии Cu из металлических и оксидных пленок в нелегированные подложки ниобата лития [5]. Спектральные зависимости оптического поглощения кристаллов $LiNbO_3$:Cu определяются концентрацией примесных центров в зарядовых состояниях Cu^{+} и Cu^{2+}, играющих роль донорных и ловушечных центров, от которых зависит эффективность фотовольтаического формирования

электрических полей в оптических пинцетах [6].

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований спектральной зависимости оптического поглощения в диффузионно-легированном кристалле $LiNbO_3$:Cu. Полученные спектры аппроксимировались в рамках модели примесного поглощения, учитывающей вклад в него как процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости с глубоких донорных центров с нормальным законом распределения концентраций по энергии ионизации, так и внутрицентровых переходов с гауссовым видом частотных зависимостей [7].

Методика эксперимента

В экспериментах использовались оптически полированные пластины Z-среза из конгруэнтного ниобата лития, имеющие размеры 2×11.4×6.5 мм^3 по осям *x*, *y* и *z*, соответственно. Перед напылением медной пленки измерялся спектр оптического пропускания образца в диапазоне 200-1100 нм с помощью спектрофотометра GENESYS 2. Плёнки меди наносились на оптически полированную поверхность пластины с двух сторон методом магнетронного распыления и имели толщину 400 нм. Далее осуществлялся нагрев образца в электропечи на карбидокремниевых нагревателях со скоростью 300 К/ч (5 К/мин) до температуры 600 ºС. Диффузия происходила при данной температуре в течение 5 часов, с последующим естественным охлаждением за время порядка 12 часов. Все операции по отжигу образцов проводились в воздушной атмосфере. После диффузии остатки плёнки стравливались с помощью 70% раствора уксусной кислоты при температуре 80 °С. Далее проводились повторные измерения спектра его оптического пропускания.

Результаты и их обсуждение

Полученный образец $LiNbO_3$:Cu характеризуется равномерной светло-жёлтой окраской и уменьшенным оптическим пропусканием на длинах волн $\lambda < 550$ нм и $\lambda > 800$ нм, по сравнению с исходными значениями, наблюдавшимися до проведения диффузии. Из полученных данных по известной методике [8] были определены усредненные по толщине легированного образца спектральные зависимости показателя поглощения. Экспериментальная спектральная зависимость оптического поглощения представлена на рис. 1.

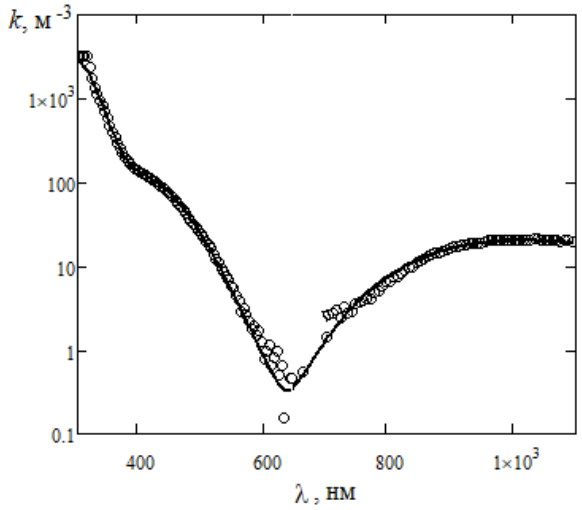


Рис. 1. Спектральные зависимости показателя оптического поглощения легированного медью образца ниобата лития. Кружки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные зависимости

На этой зависимости наблюдаются широкие полосы поглощения в спектральных диапазонах 390-460 нм и 750-1100 нм.

Представленная на рис. 1 зависимость была аппроксимирована в рамках модели, учитывающей вклад в примесное поглощение фотовозбуждения электронов в зону проводимости с глубоких донорных центров с нормальным законом распределения концентраций по энергии ионизации и внутрицентровых переходов [7].

Представленные на рис. 1 расчетная сплошная кривая, полученная в рамках рассматриваемой модели [7], учитывает для исследуемого кристалла $LiNbO_3$:Cu один внутрицентровой переход с гауссовской спектральной характеристикой с максимумом при энергии кванта, равной 1.22 эВ, предположительно относящийся

к ловушечному дефектному центру Cu^{2+}. Для описания поглощения, связанного с фотовозбуждением электронов в зону проводимости, были учтены два глубоких донорных центра со средними энергиями ионизации 2.66 и 3.72 эВ. Последний из них может быть связан с дефектным центром в зарядовом состоянии Cu^{+}.

Заключение

Таким образом, легирование медью кристаллов ниобата лития приводит к уменьшению оптического пропускания на длинах волн $\lambda < 550$ нм и $\lambda > 800$ нм, по сравнению с исходными значениями, наблюдавшимися до проведения диффузии. На спектральной зависимости оптического поглощения наблюдаются широкие полосы поглощения в спектральных диапазонах 390-460 нм и 750-1100 нм.

Полученные экспериментальные спектральные зависимости оптического поглощения в кристалле $LiNbO_3$:Cu аппроксимировались и количественно сопоставлялись в рамках модели, учитывающей вклад в него процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости с двух глубоких донорных центров, а также одного внутрицентрового перехода.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки и высшего образования Российской Федерации в рамках Госзадания FEWM-2023-012 на 2023 – 2025 г.

Библиографические ссылки

1. Esseling M., Zaltron A., Argiolas N., Nava G., Imbrock J., Cristiani I. et al. Highly reduced iron-doped lithium niobate for optoelectronic tweezers. *Appl. Phys. B.* 2013; 113 (2): 191-197.
2. Matarrubia J., Garcia-Cabanes A., Plaza J.L., Agullo-Lopez F., and Carrascosa M. Optimization of particle trapping and patterning via photovoltaic tweezers: role of light modulation and particle size. *J. Phys. D Appl. Phys.* 2014; 47(26): 265101.
3. Blazquez-Castro A., Garcıa-Cabanes A., and Carrascosa M. Biological applications of ferroelectric materials. *Appl. Phys. Rev.* 2018; 5 (4): 041101.
4. Volk T. and Wöhlecke M. Lithium Niobate. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2008.
5. Мамбетова К.М., Смаль Н.Н., Шандаров С.М. и др. Динамика формирования пропускающих голограмм в кристаллах ниобата лития, легированных медью методом высокотемпературной диффузии. *Изв. Вузов. Радиофизика* 2015; 57(8-9): 675-682.
6. Мамбетова К.М., Шандаров С.М., Орликов Л.Н. и др. Формирование динамических фоторефрактивных решеток в кристаллах $LiNbO_3$:Cu с поверхностным легированием. *Оптика и спектроскопия* 2019; 126(6): 856-861.
7. Кистенева М.Г., Худякова Е.С., Шандаров С.М., Акрестина А.С., Дю В.Г., Каргин Ю.Ф. Спектральные зависимости примесного поглощения в кристаллах силленитов. *Квантовая электроника* 2015; 45(7): 685-690.
8. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупрводников. Под ред. В.М. Тучкевича. Москва: Наука; 1977: 366 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ЖЕЛЕЗНЫХ И ЖЕЛЕЗНО-КАМЕННЫХ МЕТЕОРИТОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ПЛАЗМЫ МЕТОДОМ ЛАЭМС

А.П. Зажогин[1)], Н.А. Орехова[2)], А.О. Пухтеев[2)], Р.А. Харитончик[2)]
[1)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, zajogin_an@mail.ru
[2)]*Средняя школа № 54, Минск, Беларусь, sotis-nil@yandex.ru*

Методом лазерной атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии изучено распределение железа и никеля в образцах метеоритов: железном и железно-каменном Брагин. Анализ результатов позволяет сделать предположение о наличии в метеорите трех типов октаэдритов: средне-, грубо- и весьма грубоструктурных. В качестве образца сравнения использована пластинка нержавеющей стали марки А2 (прокат). Содержание железа 65-70 %, никеля 10-12 %. Проведены исследования влияния химических и физических характеристик железного и железной части железно-каменного метеорита Брагин на температуру приповерхностной лазерной плазмы методом ЛАЭМС. Определение температуры плазмы проведено методом Орнштейна по линиям железа. Показано, что наибольшее различие температуры приповерхностной плазмы в верхних слоях наблюдается для образца железного метеорита. Для образцов метеорита Брагин и эталонного температуры плазмы существенно различаются, но распределение более равномерное. Химический состав железной части метеоритов такой, который не встречается в самородном железе, а от сплавов железа метеориты отличаются необычайно крупными кристаллами. Все это отражается и на температуре приповерхностной лазерной плазмы.

Ключевые слова: железные метеориты; метеорит Брагин; минералогический состав; температура лазерной плазмы; лазерная искровая спектрометрия.

INVESTIGATIONS OF THE INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF IRON AND IRON-STONE METEOORITES ON THE TEMPERATURE OF NEAR-SURFACE LASER PLASMA BY THE LAEMS METHOD

A.P. Zajogin[1)], N.A. Arekhava[2)], A.O. Pukhteev[2)], R.A. Charitonchik[2)]
[1)]*Belarusian State University,*
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, zajogin_an@mail.ru
[2)]*Secondary School No. 64, Minsk, Belarus, sotis-nil@yandex.ru*

The distribution of iron and nickel in meteorite samples: iron and stony-iron Bragin was studied by laser atomic emission multichannel spectrometry. An analysis of the results allows us to make an assumption about the presence of three types of octahedrites in the meteorite: medium-, coarse-, and very coarse-structured. Meteorites with a total content of Ni 6-16 wt. % and to which the investigated meteorites belong have a Widmanstätten structure and are called octahedrites. They are formed by intersecting plates of kamacite oriented along the planes of the octahedron (111) in taenite. The thickness of kamacite beams is inversely related to the total content of Ni and is the basis for a more detailed subdivision of octahedrites into fine-, medium-, coarse- and very coarse-grained octahedrites, with approximate beam sizes of 0.6, 0.6-1.3, 1, 3-3.3 and more than 3.3 mm. A plate of stainless steel grade A2 (rolled) was used as a comparison sample. Iron content 65-70%, nickel 10-12%. In the reference sample obtained by rolling, no significant differences are observed, which indicates a more or less uniform distribution of iron and nickel atoms. The influence of the chemical and physical characteristics of the iron and iron parts of the iron-stony meteorite Bragin on the temperature of the near-surface laser plasma was studied by the LAEMS method. The plasma temperature was determined by the Ornstein method using iron lines. It is shown that the greatest difference in the surface plasma temperature in the upper layers is observed for the iron meteorite sample. For samples of the Bragin meteorite and the reference plasma temperatures differ significantly, but the distribution is more uniform. The chemical composition of the iron part of meteorites is such that it is not found in native iron, and meteorites differ from iron alloys in unusually large crystals. All this is also reflected in the temperature of the near-surface laser plasma.

Keywords: iron meteorites; Bragin meteorite; mineralogical composition; laser plasma temperature; laser spark spectrometry.

Введение

Метеориты были и, несмотря на интенсивное развитие космических исследований, остаются ключевым, а часто и единственным источником информации о протопланетной и ранней планетной истории Солнечной системы. Метеориты являются обломками распавшихся планет и астероидов, большая часть которых движется в обширном поясе между орбитами Марса и Юпитера. Возраст метеоритов составляет 4.5-4.6 млрд. лет и совпадает с возрастом Земли 4.56 млрд. лет.

Согласно современной статистике, среди упавших на Землю за последние 100—200 лет метеоритов [1] резко преобладают (92.5-93.3% встречаемости) каменные — хондриты и ахондриты. На железные метеориты (сидериты) приходится 5.3-5.7%, а на железокаменные всего 0.8-1.3 %. Очевидно, что относительная редкость железных метеоритов не может не сказываться на степени их изученности, хотя именно они и представляют собой наиболее ценный в научном отношении объект исследований. Последнее обусловлено, по крайней мере, двумя причинами. Во-первых, есть основания полагать, что железные метеориты, как минимум, не моложе Солнца, поскольку образовались за счет газопылевого облака, оставшегося после взрыва первоначальной сверхновой горячей массивной звезды [1], и поэтому являются непосредственным продуктом звездного нуклеосинтеза. Во-вторых, железные метеориты могут представлять собой обломки металлических ядер планет земного типа, в которых происходили недостаточно пока понятные нам обменные процессы, сильно повлиявшие на формирование каменной мантии [1]. Изучение любого метеорита расширяет наши знания в этом направлении. В литературе отмечается, что железокаменный метеорит Брагин, несмотря на то, что он изучается более 200 лет, до сих пор остается плохо изученным [2]. Самыми распространенными минералами каменной части метеорита Брагин являются оливины. Вторым по распространенности является никелистое железо, которое слагает примерно 45% площади пластинки, причем по данным микрозондового анализа на камасит приходится около 35%, а на тэнит – 10% [2].

Целью настоящей работы являлась оценка влияния распределения железа и никеля по поверхности и глубине железо-никелевых включений железного и железно-каменного метеорита Брагин на температуру приповерхностной лазерной плазмы методом лазерной атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии.

Методика эксперимента

Для проведения исследований использовался лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектрометр LSS-1. Длительность импульсов ≈ 15 нс. Лазерное излучение фокусируется на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 104 мм. Размер пятна фокусировки примерно 50 мкм. Энергия импульсов 35 мДж. Интервал между импульсами 10 мкс. Количество сдвоенных импульсов на точку 20.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости отношения интенсивностей линий Fe и Ni в спектрах для железного, железно-каменного метеорита Брагин и образца сравнения. Расстояние между точками ≈0.5 мм. В качестве образца сравнения использована пластинка нержавеющей стали марки А2 (прокат). Содержание железа 65-70 %, никеля 10-12 %.

Анализ приведенных на рис. 1а, 1б результатов позволяет сделать предположение о наличии в метеоритах трех типов октаэдритов: средне-, грубо- и весьма грубоструктурных. В образце сравнения, полученном путем проката, существенных отличий не наблюдается, что свидетельствует о более-менее однородном распределении атомов железа и никеля.

Полученные результаты рассмотрим в

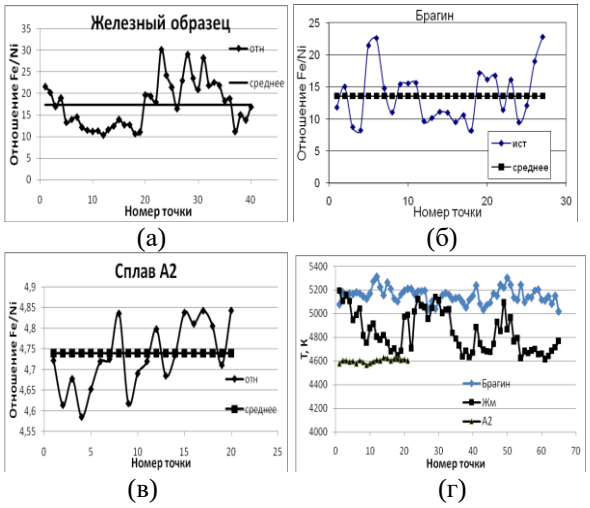


Рис. 1. а, б и в – отношение интенсивностей линий Fe/Ni в образцах; г- температура

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

$$h = V_и \cdot \tau = q\,\tau / L_и,$$

где $V_и$ – скорость испарения вещества (скорость движения границы раздела твердое тело – газ), $L_и$ – удельная теплота испарения вещества (Дж/см^3), q - плотность мощности. Расчеты q для железа и никеля дают значения порядка $8 \cdot 10^8$ Вт·см$^{-2}$. Для сплавов она будет близкой. В режиме интенсивного испарения почти вся энергия лазерного импульса расходуется на удаление металла из облучаемой зоны. Температура поверхности в этом случае достигает $(2\text{-}3)T_{кип}$.

Валовый химический состав железокаменных метеоритов может быть представлен следующим образом (мас. %): Fe 85.64-89.08, Ni 8.79-9.26. В чисто железных метеоритах количество никеля может быть значительно больше. Эти различия проявляются и в поведении расплавов. Так, в работе [3] с использованием физических свойств четырех образцов «железных» метеоритов и одного железокаменного изучены температурные зависимости кинематической вязкости, поверхностного натяжения и плотности. Установлена разница между поведением указанных характеристик для железных, железокаменного и чисто железного образцов при плавлении и кипении.

Температура приповерхностной лазерной плазмы при двухимпульсном воздействии зависит от большего количества факторов. Для оценки температуры использовался метод Орнштейна и линии железа. Полученные результаты приведены на рис. 1(г).

При сравнении графиков, приведенных на рисунках, хорошо видна разница между исследуемыми образцами.

Заключение

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что в связи с тем, что химический состав железной части метеоритов такой, который не встречается в самородном железе, а от сплавов железа метеориты отличаются значительно более крупными кристаллами, то это все ярко отражается и на температуре приповерхностной лазерной плазмы.

Библиографические ссылки

1. Силаев В.И., Кокин А.В., Филиппов В.Н., Киселёва Д.В., Нефедьева Н.С. Железный метеорит Большой Долгучан: результаты минералого-геохимических исследований. *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН* 2016; (7): 10-18.
2. Бахтин А.И., Ескин А.А., Сунгатуллин Р.Х. и др. Особенности состава и генезиса метеорита Брагин. *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки* 2018; 160(2): 324-338.
3. Цепелев В.С., Поводатор А.М., Гроховский В.И., Вьюхин В.В., Конашков В.В. Исследование физических свойств расплавов «железных» метеоритов. *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия* 2016; 59(6): 392-396.

ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ СДВОЕННЫМИ НАНОСЕКУНДНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ YAG:Nd^{3+}-ЛАЗЕРА

К.Ф. Зноско, С.Д. Лещик, А.А. Лискович
Гродненский государственный университет имени Янки Купалы,
ул. Ожешко 22, Гродно 230023, Беларусь, znosko@rambler.ru

Представлены результаты экспериментального исследования абляции алюминия, меди и нержавеющей стали сдвоенными наносекундными импульсами с энергией 50 мДж (25 мДж+25 мДж). Показано, что максимальный вынос материала (толщина аблированного слоя) происходит при межимпульсном интервале равном 1 мкс. Для алюминия он составлял ~5.5 мкм, для меди ~2.5 мкм и для нержавеющей стали 1.67 мкм за один сдвоенный импульс. При моноимпульсной абляции вынос материала составлял ~0.53 мкм для алюминия, 0.21 мкм для меди и 0.18 мкм для нержавеющей стали. Таким образом, эффективность лазерной абляции сдвоенными лазерными импульсами при межимпульсном интервале в 1 мкс в ~5 раз выше для алюминия, в ~6 раз выше для меди и в ~4.5 раза выше для нержавеющей стали, по сравнению с моноимпульсной абляцией (в расчете на единицу затраченной энергии лазерного излучения).

Ключевые слова: лазерная абляция; двухимпульсная абляция; межимпульсный интервал; вынос материала; эрозионный плазменный факел; сдвоенные лазерные импульсы.

LASER ABLATION OF NON-FERROUS METALS BY DOUBLE NANOSECOND PULSES OF YAG:Nd^{3+} LASER

K.F. Znosko, S.D Leshchyk, A.A. Liskovich
Yanka Kupala State University of Grodno,
22 Ozheshko Str., 230023 Grodno, Belarus, znosko@rambler.ru

The results of an experimental study of the ablation of aluminum, copper and stainless steel by dual nanosecond pulses with an energy of 50 mJ (25 mJ + 25 mJ) are presented. It is shown that the maximum removal of material (the thickness of the ablated layer) occurs at an interpulse interval of 1 μs. For aluminum, it was ~5.5 μm, for copper, ~2.5 μm, and for stainless steel, 1.67 μm in one double pulse. With monopulse ablation, the material removal was ~0.53 μm for aluminum, 0.21 μm for copper, and 0.18 μm for stainless steel. Thus, the efficiency of laser ablation with double laser pulses at an interpulse interval of 1 μs is ~5 times higher for aluminum, ~6 times higher for copper, and ~4.5 times higher for stainless steel, compared with single-pulse ablation (calculated per unit of expended energy of laser radiation). The material removal by the second laser pulse relative to the first one was calculated. With an interpulse interval of 1 μs, the removal of material by the second laser pulse exceeds the removal of material by the first pulse by ~9.5 for Al, ~11 for Cu, and ~8 for stainless steel. With an increase in the interpulse interval, the removal of material by the second laser pulse decreases compared to the first one. Already at τ~5 μs, it decreases by 1.5 times. At τ~50 μs, the removal of material is reduced by almost half. This is due to a decrease in the temperature of the erosion crater remaining after the action of the first laser pulse over time.

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

Введение

Лазерная абляция - технологический процесс прецизионного удаления материала с поверхности изделия путем воздействия на неё концентрированного потока лазерного излучения. Ее развитие идет в двух направлениях. Первое, это вынос (удаление) материала для придания объекту нужной формы и/или свойств - маркировка, гравировка, лазерная резка, прошивка отверстий, очистка изделий, структурирование поверхности и т.д. [1-3]. Второе, это использование вынесенной диспергированной массы вещества - спектральный анализ, нанесение тонких пленок, синтез наноматериалов и т.д. [4-6].

В работах [1-3, 7, 8] отмечалось, что использование сдвоенных лазерных импуль-

сов, а также их цугов, значительно увеличивает скорость лазерной резки, прошивки отверстий (скорость выноса материала) по сравнению с использованием одиночных импульсов.

В работах [2, 3, 7] указывалось, что первый лазерный импульс разогревает область взаимодействия, а второй импульс значительно более эффективно взаимодействует с «горячей» поверхностью.

В [9] экспериментами по абляции Ni-Cr сплава, нагретого до температуры 600-1200°C, показана важная роль температуры кратера, оставшейся после действия первого лазерного импульса, на эффективность взаимодействия второго лазерного импульса с мишенью.

Целью настоящей работы является оптимизация условий протекания двухимпульсного режима лазерной абляции для обработки цветных металлов.

Экспериментальная установка

Экспериментальная установка подробно описана в [3, 5-7]. Ее основу составлял YAG:Nd^{3+} лазер, работающий на длине волны 1.06 мкм как в режиме одиночных, так и в режиме генерации сдвоенных импульсов излучения длительностью по ~15 нс. Межимпульсный интервал τ мог изменяться в диапазоне 1-300 мкс. Энергия лазерных импульсов составляла 25 мДж. Исследовалась эффективность прошивки отверстий в пластинках из алюминия (Al) и меди (Cu), толщиной по 0.1 мм, и нержавеющей стали 12Х18Н9ТЛ (н/ж стали) толщиной 0.2 мм. Излучение лазера фокусировалось на поверхность пластинок фокусирующей системой. Плотность мощности падающего излучения ~10^9 Вт/см^2. Диаметр пятна лазерного излучения на пластинке с учетом расширения кратера вытеснением расплава давлением паров был меньше 0.5 мм.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости числа сдвоенных лазерных импульсов, необходимых для пробоя пластинок Al, Cu и н/ж стали от межимпульсного интервала τ. Минимальное число сдвоенных лазерных импульсов, необходимых для пробоя отверстий, наблюдается при минимальном межимпульсном интервале равном τ~1 мкс. В этом случае Al пластинка прошивалась 18-ю парами лазерных импульсов, медная 39-ю, а пластинка из н/ж стали 120-ю (суммарно 36, 78, и 240 импульсов).

Для прошивки отверстий при использовании одиночных лазерных импульсов с энергией в 25 мДж необходимо было ~190, ~480 и ~1100 импульсов соответственно. Размеры кратеров оставались практически неизменными при переходе от одиночных лазерных импульсов к сдвоенным.

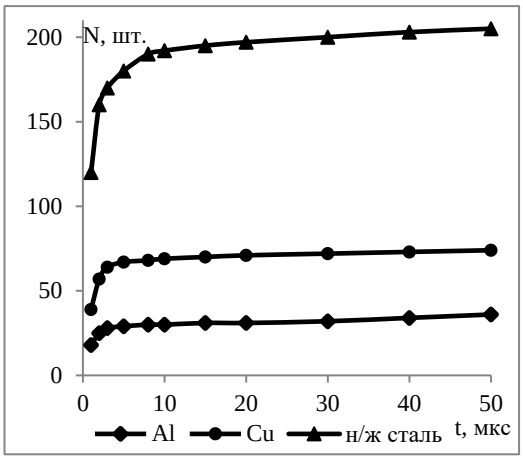


Рис. 1. Зависимости числа сдвоенных импульсов необходимых для пробоя пластинок от τ

Вынос материала из алюминиевой пластинки при τ~1 мкс составлял ~5.5 мкм за один сдвоенный импульс. В расчете на один лазерный импульс ~2.75 мкм. При моноимпульсной прошивке вынос материала составил~0.53 мкм за один импульс.

Вынос материала из медной пластинки составил ~2.5 мкм за один сдвоенный импульс (~1.25 мкм в расчете на один лазерный импульс). Вынос материала при моноимпульсной прошивке отверстия составлял ~0.21 мкм за один импульс.

Вынос материала из пластинки н/ж стали составлял ~1.7 мкм за один сдвоенный импульс. (~0.85 мкм в расчете на один лазерный импульс). При пробое пластинки моноимпульсами вынос составлял ~ 0.18 мкм за один импульс.

Таким образом, эффективность лазерной абляции сдвоенными лазерными импульсами при τ~1 мкс в ~5 раз выше для Al, в ~6 раз выше для Cu и в ~4.5 раза выше для н/ж стали, по сравнению с моноимпульсной абляцией (в расчете на один импульс).

Проведем оценку эффективности выноса материала из кратера вторым лазерным импульсом относительно первого *k* по аналогии с [2]. *k* - это отношение толщины аблированного слоя вторым лазерным импульсом к толщине аблированного слоя первым импульсом. Полагая, что $N_1h_1=N_2h_2=d$, где N_1 - количество одиночных импульсов необходимых для прошивки отверстия, h_1 - вынос материала одиночным импульсом, N_2 - количество сдвоенных импульсов (количество пар) необходимых для прошивки отверстия, h_2 - вынос материала парой импульсов, d - толщина пластинки. $h_2= h_1+\Delta h_2$, где h_1 и Δh_2 – скорости выноса материала первым (одиночным) и вторым лазерным импульсом в паре соответственно. Получим

$$k=\Delta h_2/\Delta h_1=N_1/N_2–1.$$

Рассчитанная по этой формуле эффективность выноса материала пластинки *k* вторым лазерным импульсом составляет ~9.5 для Al, ~11 для Cu и ~8 для н/ж стали. Это означает, что второй лазерный импульс при τ~1 мкс обеспечивает вынос материала из кратера в указанное число раз больший, чем первый. При увеличении межимпульсного интервала эффективность выноса материала вторым лазерным импульсом *k* снижается. Так, при τ~50 мкс *k* практически вдвое меньше, чем при τ~1 мкс. Это обусловлено снижением температуры эрозионного кратера, оставшейся после действия первого лазерного импульса с течением времени.

Заключение

Экспериментально показана высокая эффективность процесса лазерной абляции цветных металлов с использованием сдвоенных лазерных наносекундных импульсов. Основной вклад в рост эффективности абляции вносит второй лазерный импульс. Толщина аблированного слоя вторым лазерным импульсом практически на порядок превышает толщину аблированного слоя первым лазерным импульсом. Максимальная эффективность двухимпульсной абляции достигается при малых межимпульсных интервалах (порядка 1 мкс).

Библиографические ссылки

1. Прохоров А.М., Конов В.И., Урсу И., Михайлеску Й. Взаимодействие лазерного излучения с металлами. Москва: Наука; 1988. 538 с.
2. Першин С.М. Нелинейный рост эффективности взаимодействия второго импульса с мишенью при возбуждении плазмы цугом импульсов Nd:YAG-лазера. *Квантовая электроника* 2009; 39(1): 63–67.
3. Зноско К.Ф., Лещик С.Д. Оптимизация двухимпульсного режима лазерной абляции цветных металлов. *Веснік Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 6. Тэхніка* 2021; 11(1): 45-58.
4. Кремерс Д., Радиемски Л. Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия. Москва: Техносфера; 2009. 370 с.
5. Ануфрик С.С., Курьян Н.Н., Зноско К.Ф., Бельков М.В. Влияние плотности мощности лазерного излучения на интенсивность спектральных линий основных компонентов лазерной плазмы. *ЖПС* 2018; 85(2): 285-292.
6. Зноско К.Ф. Усиление интенсивности спектральных линий лазерно-эмиссионной плазмы при ее формировании сдвоенными лазерными импульсами. *Веснік Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне* 2020; 10(2): 103-115.
7. Зноско К.Ф. Рост эффективности взаимодействия сдвоенных импульсов YAG:Nd^{3+}-лазера с Al мишенью при уменьшении межимпульсного интервала. *Веснік Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне* 2020; 10(3): 100-113.
8. Anufrik S.S., Kurian N.N., Zhukova I.I., Znosko K.F., Belkov M.V. Chemical Composition of Ceramic Tile Glazes. *Journal of Applied Spectroscopy* 2016; 83(5): 764-770.
9. Зноско К.Ф. Влияние температуры мишени на интенсивность спектральных линий лазерно-эмиссионной плазмы. *Веснік Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, выліч. тэхніка і кіраванне* 2021; 11(1): 94-106.

ФАКТОРЫ РОСТА ЭФФЕКТИВНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ С ВЕЩЕСТВОМ

К.Ф. Зноско, А.А. Лискович
Гродненский государственный университет имени Янки Купалы,
ул. Ожешко 22, Гродно 230023, Беларусь, znosko@rambler.ru

Представлены результаты экспериментального исследования причин роста эффективности взаимодействия сдвоенных лазерных импульсов с веществом приводящие к росту абляционного выноса материала из эрозионного кратера, росту интенсивности излучения лазерно-эмиссионной плазмы и росту контрастности спектральных линий ее химических элементов. Показано, что высокая температура эрозионного кратера, оставшаяся после действия первого лазерного импульса, увеличение поглощательной способности «горячего кратера» лазерного излучения и взаимодействие плазменных факелов, сопровождающееся перераспределением их энергий в плазменном факеле, приводят к росту эффективности взаимодействия сдвоенных лазерных импульсов с веществом. Часть энергии лазерного излучения, которая шла на нагрев «холодной» области в которую оно фокусировалось, а также на отражение, попадая на «горячую» поверхность - поглощается. Это приводит к дополнительному росту выноса материала и интенсивности спектральных линий.

Ключевые слова: лазерно-эмиссионная плазма; плазменный факел; эрозионный кратер; вынос материала; интенсивность спектральной линии; сдвоенные лазерные импульсы.

FACTORS OF GROWTH IN THE EFFICIENCY OF INTERACTION OF DUAL LASER PULSES WITH SUBSTANCE

K.F. Znosko, A.A. Liskovich
Yanka Kupala State University of Grodno,
22 Ozheshko Str., 230023 Grodno, Belarus, znosko@rambler.ru

The results of a study of the reasons for the increase in the efficiency of the interaction of dual laser pulses with matter are presented. The dependences of the intensity of the spectral lines of an erosive aluminum plasma and the removal of material from a crater on an A1 plate (the thickness of the ablated material layer in one double pulse) on the interval between pulses are experimentally studied. It is shown that the intensities of the spectral lines and the removal of material from the erosion crater increase with a decrease in the interpulse interval to 1 μs. The main factor leading to an increase in the removal of material from the erosion crater and an increase in the intensity of the spectral lines of plasma torches during a two-pulse laser impact on a substance is the high temperature of the crater remaining after the action of the first laser pulse. An estimate of the temperature in the erosion crater showed that 1 μs after the action of the first laser pulse with a two-pulse effect on the substance, it is about 600–700 °C.

The second factor influencing the increase in the efficiency of interaction of laser radiation with a "hot surface" is that it has a higher absorption capacity of laser radiation. That part of the laser radiation, which was reflected, in this case is absorbed. This leads to an additional increase in the removal of material and the intensity of spectral lines under two-pulse laser action on the substance.

Keywords: laser emission plasma; plasma torch; erosion crater; material removal; spectral line intensity; dual laser pulses.

Введение

Лазерное излучение широко применяется в науке, технике, производстве. Однако процессы, происходящие при взаимодействии лазерного излучения с веществом, до конца еще не изучены. Воздействие интенсивного лазерного излучения на вещество приводит к образованию эрозионного кратера, выносу вещества из него в окружающее пространство излучающим паро-плазменным факелом. Механизмы взаимодействия интенсивного лазерного излучения с веществом зависят как от параметров лазерного излучения, так и от свойств вещества, структуры его поверхности, окружающей его среды.

Воздействие на вещество сдвоенными лазерными импульсами (их цугами) приво-

дит к росту выноса вещества из кратера, значительному росту интенсивности излучения пароплазменного факела [1-5].

Было предпринято ряд попыток объяснить указанные выше эффекты, например, самофокусировкой луча второго лазерного импульса в плазме; поглощением второго импульса в плазменном факеле; поступлением атомов, испарившихся под действием второго лазерного импульса, в плазму; увеличением абляции за счет разогрева поверхности мишени первым лазерным импульсом; наличием ударной волны расширяющейся плазмы и др. [3-7].

Целью настоящей работы является установление факторов роста эффективности взаимодействия сдвоенных лазерных импульсов с веществом, приводящих к росту интенсивности спектральных линий плазменных факелов и росту выноса материала из эрозионного кратера.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальная установка подробно описана в [8-10]. Она базировалась на YAG:Nd^{3+} лазере, работающем на длине волны 1.06 мкм как в режиме одиночных, так и в режиме сдвоенных импульсов излучения длительностью по ~15 нс. Межимпульсный интервал (τ) мог изменяться в диапазоне 1-300 мкс. Энергия лазерных импульсов составляла 25 мДж.

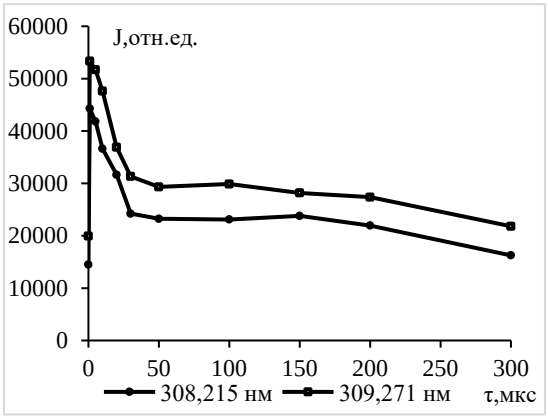


Рис. 1. Зависимости интенсивности линий плазмы алюминия от межимпульсного интервала

На рис. 1 приведены зависимости интенсивности линий Al I 308.215 нм и Al I 309.271 нм от τ. Интенсивности спектральных линий растут с уменьшением τ и достигают максимума при τ~1-5 мкс.

На рис. 2 представлена зависимость выноса материала из кратера на A1 пластинке (толщины слоя аблированного материала за один сдвоенный импульс) от τ. Вынос материала растет с уменьшением τ и достигает максимума при τ~1 мкс.

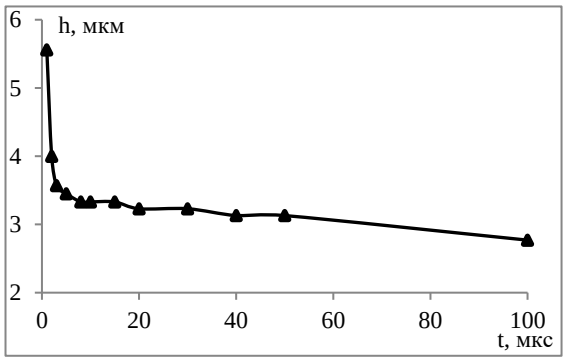
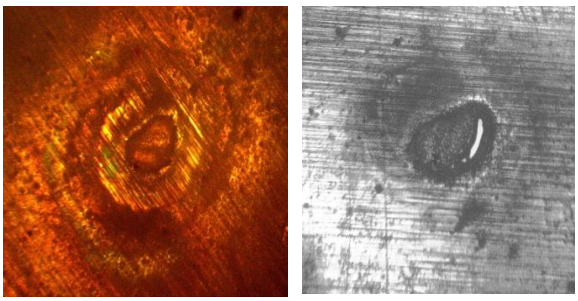


Рис. 2. Вынос материала кратера на A1 пластинке в зависимости от межимпульсного интервала

На рис. 3 представлены фотографии лазерных кратеров на медной (А) и алюминиевой (В) пластинках. Видны области отожженного металла вокруг кратеров. Это значит, что они были подвергнуты действию высоких температур.



(а) (б)

Рис. 3. Фотографии лазерного кратера на медной (а) и алюминиевой (б) пластинках

Из анализа представленных результатов следует, что основным фактором, приводящим к росту выноса материала из эрозионного кратера и росту интенсивности спектральных линий плазменных факелов при двухимпульсном лазерном воздействии на вещество, является высокая температура кратера, оставшаяся после действия первого лазерного импульса. Чем меньше τ, тем эффективнее происходит взаимодей-

ствие лазерного излучения с «горячей поверхностью» кратера.

Оценка температуры в эрозионном кратере, проведенная по методике [10-11], показала, что через 1 мкс после действия первого лазерного импульса, при двухимпульсном воздействии на вещество, она составляет порядка 600-700 °С.

Вторым фактором, влияющим на рост эффективности взаимодействия лазерного излучения с «горячей поверхностью», является то, что она более эффективно поглощает лазерное излучение. Та его часть, которая отражалась, в этом случае поглощается. Это приводит к дополнительному росту выноса материала и интенсивности спектральных линий при двухимпульсном лазерном воздействии на вещество.

Фактором, приводящим к росту интенсивности спектральных линий плазменных факелов при двухимпульсном лазерном воздействии на вещество, является взаимодействие второго плазменного факела, который выносит из кратера значительно большее количество вещества с охлаждающейся плазмой первого плазменного факела. Это приводит к тому, что за счет плазмохимических реакций значительная часть энергии, аккумулированной в плазме второго факела, передается охлажденному веществу первого факела. Эта энергия идет на диспергирование конденсирующегося вещества на отдельные атомы, их возбуждение и ионизацию. Т.е. она излучается не в виде непрерывного фонового излучения плазмой, а в виде селективного излучения атомов и ионов.

Заключение

Таким образом, высокая температура эрозионного кратера, оставшаяся после действия первого лазерного импульса, увеличение поглощательной способности «горячей поверхности» лазерного излучения и взаимодействие плазменных факелов, сопровождающееся перераспределением их энергий, приводит к росту эффективности взаимодействия сдвоенных лазерных импульсов с веществом.

Библиографические ссылки

1. Прохоров А.М., Конов В.И., Урсу И., Михайлеску Й. Взаимодействие лазерного излучения с металлами. Москва: Наука; 1988. 538 с.
2. Арумов Г.П., Бухаров А.Ю. Каменская О.В., Котянин С.Ю., Кривощеков В.А., Ляш А.Н и др. Влияние режима облучения на поверхности на спектр свечения лазерной плазмы. *Письма в ЖТФ* 1987; 13(14): 870-874.
3. Singh J., Thakur S. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Amsterdam: Elsevier; 2007. 454 p.
4. Першин С.М. Нелинейный рост эффективности взаимодействия второго импульса с мишенью при возбуждении плазмы цугом импульсов Nd:YAG-лазера. *Квантовая электроника* 2009; 39(1): 63-67.
5. Зажогин, А.П., Фадаиян А.Р. Динамика процессов абляции и развития приповерхностной лазерной плазмы сплавов алюминия сдвоенными лазерными импульсами. *Вестник БГУ. Серия 1. Физика. Мат-ка. Инфор-ка.* 2008; (3): 15-18.
6. Anufrik S.S., Kurian N.N., Zhukova I.I., Znosko K.F., Belkov M.V. Chemical Composition of Ceramic Tile Glazes. *Journal of Applied Spectroscopy* 2016; 83(5): 764-770.
7. Ануфрик С.С., Курьян Н.Н., Зноско К.Ф., Бельков М.В. Влияние плотности мощности лазерного излучения на интенсивность спектральных линий основных компонентов лазерной плазмы. *ЖПС* 2018; 85(2): 285-292.
8. Зноско К.Ф., Лещик С.Д. Оптимизация двухимпульсного режима лазерной абляции цветных металлов. *Веснік Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 6. Тэхніка* 2021; 11(1): 45-58.
9. Зноско К.Ф. Усиление интенсивности спектральных линий лазерно-эмиссионной плазмы при ее формировании сдвоенными лазерными импульсами. *Веснік Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне* 2020; 10(2): 103-115.
10. Зноско К.Ф. Рост эффективности взаимодействия сдвоенных импульсов YAG:Nd^{3+}-лазера с Al мишенью при уменьшении межимпульсного интервала. *Веснік Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне* 2020; 10(3): 100-113.
11. Зноско К.Ф. Влияние температуры мишени на интенсивность спектральных линий лазерно-эмиссионной плазмы. *Веснік Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, выліч. тэхніка і кіраванне* 2021; 11(1): 94-106.

ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРЫ В КРАТЕРЕ, ОБРАЗОВАННОМ НАНОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

К.Ф. Зноско, А.А. Лискович, А.А. Казьмин
Гродненский государственный университет имени Янки Купалы,
ул. Ожешко 22, Гродно 230023, Беларусь, znosko@rambler.ru

Представлены результаты экспериментального определения температуры в эрозионном кратере, образованном лазерным излучением наносекундной длительности, на поверхности Ni-Cr сплава. Путем сравнения интенсивностей спектральных линий Ni, Cr и их ионов плазмы, образованной одиночными лазерным импульсом на нагретом до высокой температуры (до 1200 °C) образце Ni-Cr сплава, с интенсивностями этих же линий плазмы, образованной сдвоенными лазерными импульсами на том же самом образце, находящемся при комнатной температуре. Предварительный нагрев образца Ni-Cr сплава заменял его нагрев первым лазерным импульсом. Находя одинаковые значения интенсивностей спектральных линий, оценивалась температура эрозионного кратера после действия первого лазерного импульса. Получено, что температура эрозионного кратера через 1 мкс после воздействия лазерного импульса находится в диапазоне 600-700 °C.

Ключевые слова: эрозионный кратер; эрозионная плазма; температура в кратере; межимпульсный интервал; лазерная абляция; сдвоенные лазерные импульсы.

ESTIMATION OF THE TEMPERATURE IN THE CRATER FORMED NANOSECOND LASER RADIATION

K.F. Znosko, A.A. Liskovich, A.A. Kazmin
Yanka Kupala State University of Grodno,
22 Ozheshko Str., 230023 Grodno, Belarus, znosko@rambler.ru

The results of experimental determination of the temperature in an erosion crater formed by nanosecond laser radiation on the surface of a Ni-Cr alloy are presented. By comparing the intensities of the spectral lines of Ni, Cr and their ions of plasma formed by single laser pulses on a sample of Ni-Cr alloy heated to a high temperature (up to 1200 °C), with the intensities of the same lines of plasma formed by double laser pulses on the same sample, located at room temperature. The preliminary heating of the Ni-Cr alloy sample by electric current replaced its heating with the first laser pulse. Finding equal intensities of the spectral lines, we estimated the temperature of the erosion crater after the action of the first laser pulse. It has been found that the temperature of the erosion crater 1 μs after exposure to a laser pulse is in the range of 600–700 °C. At temperatures close to the melting point of the Ni-Cr alloy (>1000 °C), a decrease in the intensity of the spectral lines was observed. This is due to an increase in the microdroplet removal of material from the erosion crater, due to the pressure of the vapor-plasma cloud, which leads to a decrease in the mass of the Ni-Cr alloy material that turns into plasma, and, accordingly, to a decrease in its luminosity. This is confirmed by the presence of a parapet that surrounds the crater, as well as the presence of hardened microdrops around it.

Keywords: erosion crater; erosion plasma; temperature in the crater; interpulse interval; laser ablation; dual laser pulses.

Введение

Интерес к исследованиям взаимодействия сдвоенных лазерных импульсов и их цугов с веществом связан с технологическим прорывом в разработке лазеров этого типа. Лазеры, генерирующие сдвоенные импульсы (цуги импульсов), стали выпускаться промышленностью. Их применение в лазерных технологиях обеспечивает значительные преимущества по сравнению с моноимпульсными лазерами. При использовании сдвоенных лазерных импульсов происходит рост выноса вещества из эрозионного кратера [1-2] и рост интенсивности излучения эрозионной плазмы [3-4]. Эти эффекты объяснялись поступлением атомов, испарившихся под действием второго лазерного импульса, в плазму, увеличением абляции за счет разогрева поверхности объекта первым лазерным импульсом, наличием ударной волны в плотной плазме и т.д. [5-6]. В этой связи исследова-

ние взаимодействия сдвоенных лазерных импульсов с веществом приобрели новую актуальность.

В работах [3, 7, 8] указывалось, что первый лазерный импульс разогревает область взаимодействия, а второй импульс значительно более эффективно взаимодействует с «разогретой» поверхностью. В [9, 10] показана значимая роль температуры кратера, оставшейся после действия первого лазерного импульса, на эффективность взаимодействия второго лазерного импульса с мишенью.

Целью настоящей работы является оценка температуры в кратере, образованном лазерным импульсом на поверхности мишени.

Экспериментальная установка

Экспериментальная установка описана в [11-12]. Использовался YAG:Nd^{3+} лазер, генерирующий на длине волны 1.06 мкм как одиночные, так и сдвоенные импульсов излучения длительностью по ~15 нс. Межимпульсный интервал изменялся от 1 мкс до 300 мкс. Энергия лазерных импульсов составляла 25 мДж. Излучение лазера фокусировалось на поверхность Ni-Cr сплава, нагретого до высокой температуры под действием электрического тока. Плотность мощности падающего излучения ~10^9 Вт/$см^2$. Температура мишени измерялась с помощью оптического измерителя температуры ИТ-3СМ.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1-4 представлены зависимости интенсивности спектральных линий атомов Ni, Cr и их ионов, от температуры исследуемого образца при воздействии на него одиночными (красные) и сдвоенными (синие) лазерными импульсами. В обоих случаях рост температуры мишени приводит к росту интенсивности линий.

При моноимпульсном воздействии максимум интенсивности спектральных линий приходится на 900°С, а при воздействии сдвоенными лазерными импульсами на 700 °С. Это связано с тем, что первый ла-

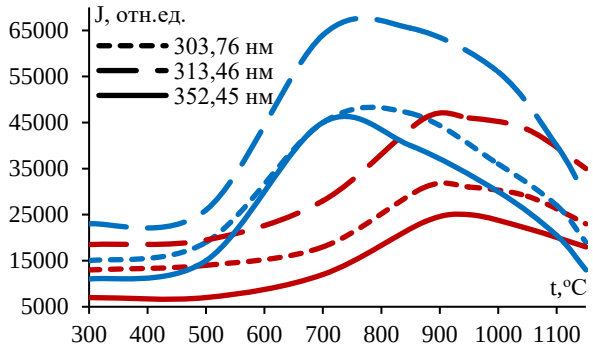


Рис. 1. Зависимости интенсивности линий атомов никеля от температуры исследуемого образца

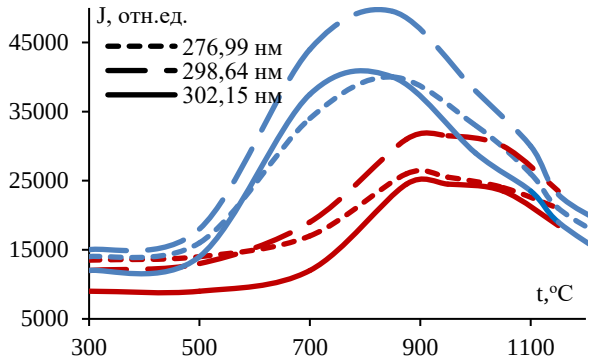


Рис. 2 Зависимости интенсивности линий атомов хрома от температуры исследуемого образца

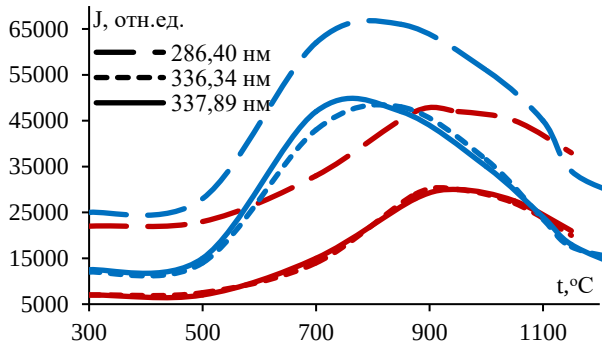


Рис. 3. Зависимости интенсивности линий ионов никеля от температуры исследуемого образца

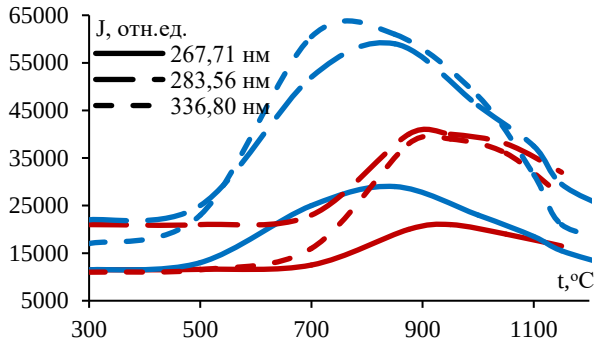


Рис. 4. Зависимости интенсивности линий ионов хрома от температуры исследуемого образца

зерный импульс дополнительно догревает кратер. Интенсивности их возрастают в обоих случаях в 2.5-3.5 раза.

Оценка температуры в эрозионном кратере проводилось путем сравнения интенсивностей спектральных линий Ni, Cr и их ионов, при моноимпульсном формировании лазерно-эмиссионной плазмы на нагретом до высокой температуры образце Ni-Cr сплава, с интенсивностями этих же линий при формировании лазерно-эмиссионной плазмы сдвоенными лазерными импульсами на том же самом образце, находящемся при комнатной температуре. Предварительный нагрев образца электрическим током в этом случае заменял его нагрев первым лазерным импульсом. Находя одинаковые значения интенсивностей линий проводилась оценка температуры эрозионного кратера. Получено, что температура эрозионного кратера через 1 мкс после воздействия первого лазерного импульса, при двухимпульсном формировании лазерно-эмиссионной плазмы, составляет 600-700 ºС.

Снижение интенсивности спектральных линий при температурах больших 1000 ºС связано с ростом микрокапельного выноса материала из эрозионного кратера, обусловленного давлением пароплазменного облака, который приводит к уменьшению массы материала мишени, превращающейся в плазму, а соответственно и к уменьшению её светимости.

Заключение

Показано, что после действия лазерного импульса на поверхности мишени образуется кратер, температура в котором через 1 мкс составляет 600-700 ºС. Температура эрозионного кратера, обусловленная действием первого лазерного импульса, является основным фактором роста выноса материала и увеличения интенсивности спектральных линий при двухимпульсном лазерном воздействии на вещество.

Библиографические ссылки

1. Прохоров А.М., Конов В.И., Урсу И., Михайлеску Й. Взаимодействие лазерного излучения с металлами. Москва: Наука; 1988. 538 с.
2. Sattman R., Sturm V., Noll R. Laser-induced breakdown spectroscopy of steel samples using multiple Q-switch ND-YAG laser-pulses. *J. of Phys. D: Appl. Physics* 1995; 28(10): 2181-2187.
3. Першин С.М. Нелинейный рост эффективности взаимодействия второго импульса с мишенью при возбуждении плазмы цугом импульсов Nd:YAG-лазера. *Квантовая электроника* 2009; 39(1): 63-67.
4. Кремерс Д., Радиемски Л. Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия. Москва: Техносфера; 2009. 370 с.
5. Corsi M., Cristoforetti G., Giuffrida M., Hidalgo M., Legnaioli S., Palleschi V. [et al.] Three-dimensional analysis of laser induced plasmas in single and double pulse configuration. *Spectrochimica Acta, Part B* 2004; 59(5): 723-735.
6. Вейко В.П., Либенсон М.Н., Червяков Г.Г.. Яковлев Е.Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. Силовая оптика. Под ред. В. И. Конова. М.: Физматлит; 2008. 312 с.
7. Зноско К.Ф. Рост эффективности взаимодействия сдвоенных импульсов YAG:Nd^{3+}-лазера с Al мишенью при уменьшении межимпульсного интервала. *Веснік Гродзенскага дзяржаўнага універсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне* 2020; 10(3): 100-113.
8. Зноско К.Ф., Лещик С.Д. Оптимизация двухимпульсного режима лазерной абляции цветных металлов. *Веснік Гродзенскага дзяржаўнага універсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 6. Тэхніка* 2021; 11(1): 45-58.
9. Зноско К.Ф. Влияние температуры мишени на интенсивность спектральных линий лазерно-эмиссионной плазмы. *Веснік Гродзенскага дзяржаўнага універсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, выліч. тэхніка і кіраванне* 2021; 11(1): 94-106.
10. Зноско К.Ф. Усиление интенсивности спектральных линий лазерно-эмиссионной плазмы при ее формировании сдвоенными лазерными импульсами. *Веснік Гродзенскага дзяржаўнага універсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне* 2020; 10(2): 103-115.
11. Ануфрик С.С., Курьян Н.Н., Зноско К.Ф., Бельков М.В. Влияние плотности мощности лазерного излучения на интенсивность спектральных линий основных компонентов лазерной плазмы. *ЖПС* 2018; 85(2): 285-292.
12. Anufrik S.S., Kurian N.N., Zhukova I.I., Znosko K.F., Belkov M.V. Chemical Composition of Ceramic Tile Glazes. *Journal of Applied Spectroscopy* 2016; 83(5): 764-770.

ФОРМИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ В ПОВРЕХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ СУБМИЛЛИСЕКУНДНЫМ МОДУЛИРОВАННЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ, ГЕНЕРИРУЕМЫМ В ИСТОЧНИКЕ С ПЛАЗМЕННЫМ КАТОДОМ

Т.В. Коваль, М.С. Воробьёв, П.В. Москвин, Д.А. Шпанов
Институт сильноточной электроники СО РАН,
пр. Академический 2/3, Томск 634055, Россия, tvkoval@mail.ru, vorobyovms@yandex.ru, koval@hcei.tsc.ru, pavelmoskvin@mail.ru, das138@tpu.ru

В работе представлены экспериментальные и теоретические данные, демонстрирующие возможность управления температурой поверхности образца при облучении субмиллисекундным электронным пучком, создаваемым источником электронов с плазменным катодом. Температура поверхности образца, достигающая тысяч градусов Цельсия, регулируется путем модуляции тока пучка за счет соответствующих кратковременных изменений параметров эмиссионной плазмы. При воздействии на мишень модулированным пучком достигался коэффициент пульсаций температуры на поверхности менее 5%. Эффективность метода контроля температуры подтверждена численным моделированием. Предлагаемый метод открывает путь к новым применениям плазменно-катодных источников электронов в науке и технике.

Ключевые слова: дуговой разряд; модуляция пучка; электронная эмиссия; плазменный катод; модификация поверхности; температурное поле.

FORMATION OF A TEMPERATURE FIELD IN THE SURFACE OF MATERIALS BY A SUBMILLISECOND MODULATED ELECTRON BEAM GENERATED IN A SOURCE WITH A PLASMA CATHODE

Tamara Koval, Maxim Vorobyov, Pavel Moskvin, Dmitry Shpanov
Institute of High Current Electronics SB RAS,
2/3 Academichesky Ave., 634055 Tomsk, Russia, tvkoval@mail.ru, vorobyovms@yandex.ru, koval@hcei.tsc.ru, pavelmoskvin@mail.ru, das138@tpu.ru

In this article, the experimental and theoretical data are presented which demonstrate the possibility of controlling the specimen surface temperature during irradiation with a submillisecond electron beam produced by a plasma-cathode electron source. The specimen surface temperature reaching thousands of degrees Celsius is controlled by modulating the beam current via appropriate short-time variations in the emission plasma parameters. When the target was exposed to a modulated beam, the temperature fluctuation coefficient on the surface was less than 5%. The efficiency of the method of temperature control is confirmed by numerical simulations. The proposed method opens the way to new applications of plasma-cathode electron sources in science and technology.

Keywords: arc discharge; beam modulation; electron emission; plasma cathode; surface modification; temperature field.

Введение

Электронные источники широко используются в науке и технике и одно из интенсивно развивающихся направлений исследований касается взаимодействия электронных пучков с металлами [1-3]. Источники электронов с плазменным катодом позволяют независимо управлять параметрами электронного пучка, в том числе энергией электронов, током пучка, длительностью и частотой повторения импульсов [4-6]. При этом управление током субмиллисекундного электронного пучка мегаваттной мощности путем изменения плотности эмиссионной плазмы возможно только в источнике с плазменным катодом.

Целью данной работы является теоретическая и экспериментальная демонстрация возможности управление формированием температурного поля в/на поверхности мишени в миллисекундном диапазоне

времен при воздействии на металлическую мишень модулированным электронным пучком переменной мощности.

Экспериментальная установка

Эксперименты проводились в источнике электронов «СОЛО» (рис. 1). Источник состоял из плазменного катода с эмиссионной границей, стабилизированной сеткой, и плазменного анода с открытой границей [2, 7-8], способный формировать пучок электронов диаметром до 40 мм с энергией до 25 кэВ, током до 400 А и длительностью до 1000 мкс. Температуру поверхности металлов, облученных субмиллисекундным мегаваттным электронным пучком, измеряли, как описано в [9, 10]. Материалом для испытаний был сплав силумина AlSi18. Его образцы размерами 15×10×5 мм закреплялись на столе манипулятора тонкой нержавеющей сталью.

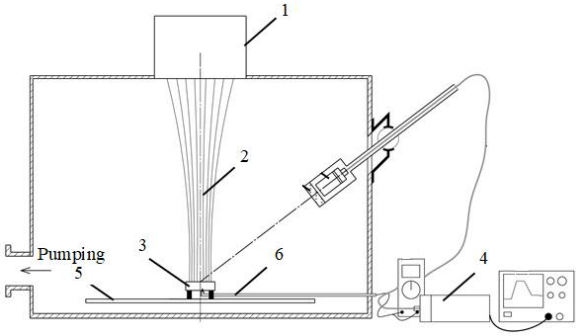


Рис. 1. Схема измерения температуры поверхности образца при электронно-лучевом облучении: 1 – источник электронов; 2 – модулированный электронный пучок; 3 – облучаемая мишень; 4 – пирометр; 5 – стол; 6 – термопара

Эксперимент и расчеты

Возможность источника электронов была продемонстрирована в режиме облучения с удержанием температуры поверхности образца выше температуры плавления силумина. Удержание температуры возможно как за счет амплитудной, так и за счет частотно- или широтно- импульсной модуляции электронного пучка, каждая из которых была использована в рамках проведенных экспериментов, используя имеющуюся систему электропитания плазменного катода [10, 11].

Математическое моделирование динамики температурного поля при высокоэнергетическом воздействии электронного пучка на образец включает в себя решение уравнения переноса тепла с учетом принимаемых предположений модели, граничных, начальных условий и фазовых переходов [12-14]. Численное решение тепловой задачи для экспериментальной мощности электронного пучка и измерения температуры поверхности представлены на рис. 2. Временная зависимость температуры поверхности $T(t)$ отражает изменение мощности пучка. Колебания $T(t)$ при постоянной температуре поверхности обусловлены колебаниями тока пучка.

При соответствующем источнике питания, обеспечивающем монотонное, а не дискретное изменение формы импульса тока пучка, температура поверхности T(t) не имеет колебаний.

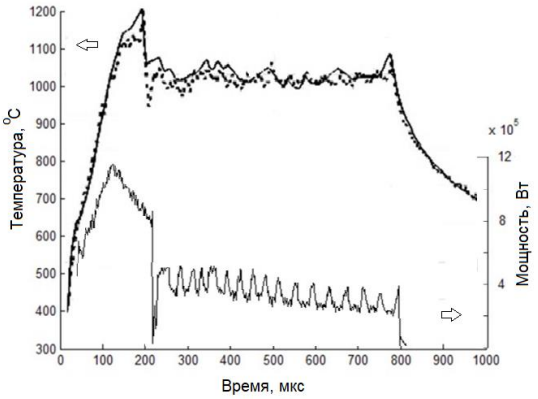


Рис. 2. Экспериментальная мощность пучка и температура поверхности (точки) - расчет, (сплошная) – эксперимент

На рис. 3 показано распределение температуры по глубине образца в разные моменты времени. Расчеты показывают, что наибольшая скорость расплава достигается в первые 200 мкс, а при изменении времени от 200 до 950 мкс глубина расплава увеличивается с 40 до 75 мкм.

Следует отметить, что рассчитанный и экспериментально реализованный процесс удержания температуры поверхности осуществляется за счет изменения характеристик электронного пучка (конфигурация и длительность импульса плотности

мощности, степени дискретизации тока пучка) и применим для различных материалов. За счет изменения характеристик электронного пучка возможен контроль за формированием температурного поля в заранее определенных пространственных границах, что перспективно для целенаправленной модификации поверхности материалов и изделий с целью получения прогнозируемых структурно-фазовых состояний, а соответственно, нужных их физико-механических и эксплуатационных свойств.

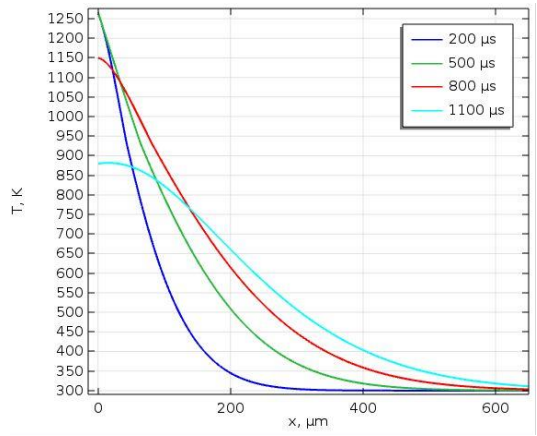


Рис. 3. Распределение температуры в образце в разные моменты времени

Заключение

В работе численно продемонстрирована возможность управления температурным полем различных металлических материалов, что было экспериментально подтверждено на примере алюминиевого сплава марки AlSi18. Показано, что в субмиллисекундном диапазоне длительностей импульса для поддержания температуры может использоваться любой вид модуляции электронного пучка (амплитудная, широтная, частотная модуляция), что сравнительно просто реализуется с использованием источников электронов с сеточным плазменным катодом на основе дугового разряда низкого давления, позволяющих генерировать пучки мегаваттного уровня мощности при сравнительно невысоких (десятки киловольт) ускоряющих напряжениях. Полученные результаты перспективны для упрочнения поверхности материалов и изделий с целью повышения их срока службы, за счет прогнозируемого формирования требуемой фазы в приповерхностном объеме обрабатываемого материала.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-10015).

Библиографические ссылки

1. Ротштейн В.П., Проскуровский Д.И., Озур Г.Е., Иванов Ю.Ф. Модификация поверхностных слоев металлических материалов низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками. Новосибирск: СО РАН: Наука; 2019. 348 с.
2. Ахмадеев Ю.Х., Денисов В.В., Иванов Ю.Ф., Иванова О.В., Иконникова И.А., Коваль Н.Н. и др. Электронно-ионно-плазменная модификация поверхности цветных металлов и сплавов (под общ. ред. Н.Н. Коваля и Ю.Ф. Иванова) Томск: НТЛ; 2016. 312 с.
3. Ласковнев А.П., Иванов Ю.Ф., Петрикова Е.А., Коваль Н.Н., Углов В.В., Черенда Н.Н., и др. Модификация структуры и свойств эвтектического силумина электронно-ионно-плазменной обработкой. Минск: Белорусская наука; 2013. 287 с.
4. Жаринов А.В. и др. *Журнал технической физики* 1986; 56 (1): 66–71.
5. Жаринов А.В. и др. *Журнал технической физики* 1986; 56(4): 687–693.
6. Окс Е. М. Источники электронов с плазменным катодом: физика, техника, применения. Изд-во научно-технической литературы; 2005. 212 с.
7. Коваль Н.Н., Щанин П.М., Девятков В.Н. и др. *ПТЭ* 2005; (1): 135-140.
8. Девятков В.Н., Коваль Н.Н. *Известия ВУЗов. Физика* 2017; 60(9): 44-48.
9. Крысина О.В. и др. Материалы ВИТТ-2019, Минск: БГУ, 2019: 457-460.
10. Vorobyov M. et al. IEEE Transactions on Plasma Science 2021; 49(9): 2550-2553.
11. Воробьев М.С. и др. *Письма в ЖТФ* 2021; 47(10): 38-41.
12. Ashurova K.T. et al. Proc. GDP-2021: Ekaterinburg: IEP UB RAS 2021; p. 100.
13. Chan S.H. et al. *Inter. Journal of Heat and Mass Transfer* 1983; 26 (4): 621-633.
14. Vorob'ev A.Y., Petrov V.A., Titov V.E. Fast heating and melting of alumina under the effect of concentrated laser radiation. *High Temperature* 2007; (45): 478-487.

ВОЗДЕЙСТВИЕ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ НА ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В.С. Ковивчак
Омский научный центр СО РАН,
пр. Маркса 15, Омск 644024, Россия, kvs_docent@mail.ru

Представлен анализ результатов исследования воздействия мощного ионного пучка (МИП) наносекундной длительности на различные полимерные материалы. В отличии от достаточно хорошо исследованных металлов, сплавов, полупроводников и менее исследованных неорганических диэлектриков, полимерные материалы исследованы довольно слабо. Это связано, в том числе и с более сложным характером взаимодействия МИП с полимерами. К процессам плавления, испарения, кипения, характерным для проводящих материалов, у полимеров дополнительно присутствуют процессы химического разложения полимера и, в некоторых случаях, зарядка полимера МИП. Рассмотрено воздействие МИП на различные полимерные материалы и наблюдаемые изменения их поверхностной морфологии и элементного состава поверхностного слоя. Обсуждены возможные механизмы происходящих процессов.

Ключевые слова: мощный ионный пучок; полимеры; поверхностная морфология; элементный состав; карбонизация; углеродные нановолокна.

EFFECTS OF A HIGH-POWER ION BEAM OF NANOSECOND DURATION ON POLYMERIC MATERIALS

V.S. Kovivchak
Omsk Scientific Center Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
24 Marx Ave., 644024 Omsk, Russia, kvs_docent@mail

An analysis of the results of studies of the effect of a high power ion beam (HPIB) of nanosecond duration on various polymeric materials is presented. In contrast to sufficiently well studied metals, alloys, semiconductors and less studied inorganic dielectrics, polymeric materials have been studied rather poorly. This is due, among other things, to the more complex nature of the interaction of a HPIB with a polymer. Chemical decomposition of polymers and, in some cases, charging of polymers by HPIB are in addition to melting, vaporizing, and boiling processes that are typical for conducting materials. The effect of HPIB on various polymer materials and the observed changes in their surface morphology and in the elemental composition of the surface layer are considered. The possible mechanisms of the processes are discussed.

Keywords: high-power ion beam; polymers; surface morphology; elemental composition; carbonization; carbon nanofibers.

Введение

Исследования воздействия МИП на различные металлы и сплавы проводятся достаточно давно, и накоплен большой объем данных об этом взаимодействии [1]. В плане моделирования протекающих процессов имеются модели, которые достаточно хорошо описывают процессы нагрева металла таким пучком, его плавление и, в ряде случаев, испарение. Имеются трудности с моделированием развития гидродинамической неустойчивости на расплавленной поверхности металла под действием паров испаряющегося материала. Для полупроводниковых и неорганических диэлектрических материалов при воздействии МИП дополнительно наблюдается разрушение поверхностных слоев, в силу хрупкости этих классов материалов, моделирование, которого также представляет существенные трудности. Для большинства оксидных диэлектриков в поверхностном слое после облучения наблюдается так же существенное снижение концентрации летучих компонент материала (прежде всего кислорода), свя-

занное с разложение оксида под действием МИП. По этому классу материалов выполнено меньшее число работ.

Наименее изученным классов материалов при воздействии МИП являются органические полимеры [2]. Для большинства из них характерны малые температуры плавления, испарения и разложения, низкая теплопроводность. Теплофизические параметры полимеров существенно зависят от температуры. Так, скорость разложения полимера (потеря массы) может резко увеличиться при небольшом росте температуры. Известные на сегодня гравиметрические кривые для полимеров сняты при скорости нагрева, не превышающей 200-300°С/мин. При воздействии МИП реализуются скорости нагрева полимера на 8-10 порядков выше. Поэтому неясно, насколько эти кривые достоверны для воздействия МИП. Есть единичные работы по моделированию процессов воздействия МИП на полимеры, но они не учитывают разложения полимера. Обобщение данных по воздействию МИП на полимеры представляется важным для дальнейшего исследования этого класса материалов.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследований выбраны как тонкие слои полимеров, нанесенные на подложки из натрий-силикатного стекла, так и тонкие пластинки полимера. Исследованы полимеры, обладающие различными термодинамическими параметрами: полиметилметакрилат (ПММА), поливнилхлорид (ПВХ), хлорированный поливинилхлорид (ХПВХ), полиэтилентерефталат (ПЭТ), полиимид. Облучение проводили на ускорителе «Темп» (ОмГУ им. Ф.М. Достоевского) ионным пучком (30% H^+ и 70% C^+) с E≈200 кэВ, длительностью импульса облучения τ=60 нс, в диапазоне плотностей тока пучка 50-150 А/см^2. Морфологию поверхности и состав поверхностных слоев исследовали с помощью сканирующей (JSM-6610LV, “JEOL”) электронной микроскопии (СЭМ). На поверхность полимерного слоя перед СЭМ исследованием наносили тонкий слой (~ 10 нм) платины.

Результаты и их обсуждение

Несмотря на небольшие различия в термодинамических параметрах полимеров изменения в их поверхностных слоях после облучения могут существенно отличаться. Для большинства полимеров характерно образование пор в поверхностном слое после облучения. Облучение ПММА показало, что наряду с порами наблюдается и частичное разрушение поверхностного слоя (рис. 1а). Это было связано как с высокой хрупкостью ПММА, так и высоким давлением образующихся газообразных продуктов. ПММА относится к полимерным материалам, которые при нагреве не испаряются, а деполимеризуются, создавая большое давление мономера над облучаемой поверхностью.

Для хлорполимеров, включая ПВХ, ХПВХ, так же характерно интенсивное порообразование в поверхностном слое при облучении МИП. При этом, вероятно, температура, при которой наступает интенсивное испарение хлорполимера, оказывается ниже температуры, при которой происходит разложение хлорполимера. Если бы разложение наступало раньше испарения, то на поверхности бы образовывался углеродный слой (как конечный продукт разложения). Однако, если в хлорполимер добавить соединение железа, например, ферроцен, который является катализатором процесса дегидрохлорирования, то температура начала разложения снизится и станет меньше температуры испарения. В результате этого на поверхности облученного хлорполимера образуется тонкий углеродный слой [3], содержащий углеродные нановолокна (рис. 1б).

Исследование воздействия МИП на ПЭТ показало, что в отличие от остальных полимеров образование пор в поверхностном слое у него минимально.

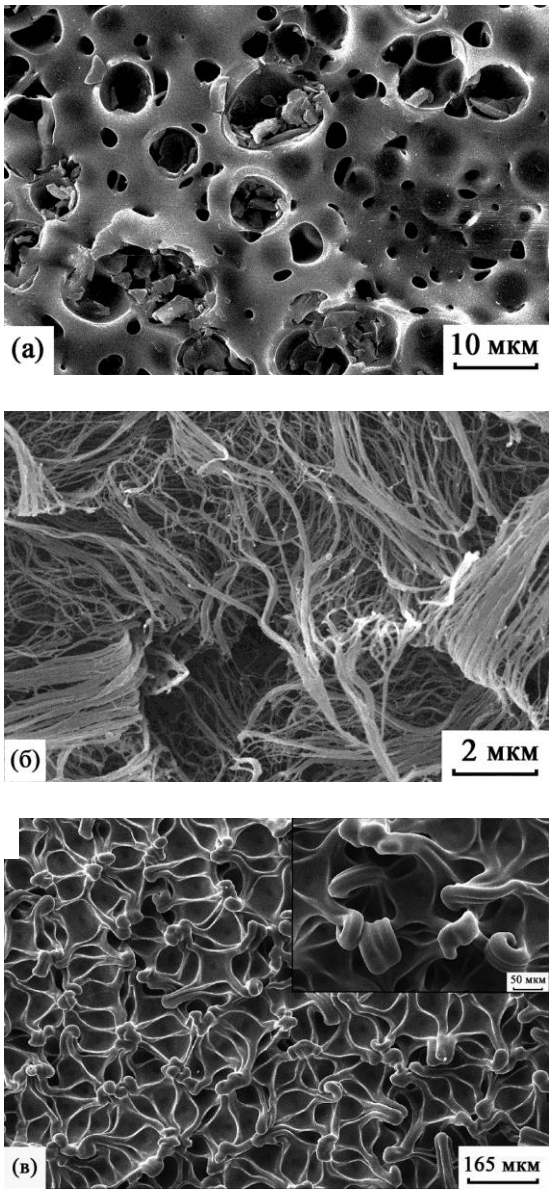


Рис. 1. СЭМ изображение поверхности полимеров после облучения МИП с плотностью тока 150 А/см^2: ПММА, 1 имп. (а), ХПВХ+ферроцен, 1 имп. (б) и ПЭТ, 15 имп. (в)

При росте числа импульсов облучения (>10) на его поверхности формируется сложная система квазипериодических выступов сложной формы (рис. 1в). Вероятно, на первых импульсах облучения происходит модификация свойств облученного ПЭТ, а формирование выступов происходит из расплава полимера с фиксацией при охлаждении. Добавляя в ПЭТ полимерные присадки можно полностью подавить образование такого рельефа.

При воздействии МИП на высокотемпературный полимер - полиимид - на его поверхности могут образовываться тонкие углеродные нановолокна без добавления какого-либо катализатора. При этом на поверхности полиимида сложно получить однородный углеродный слой, вероятно, из-за зарядки полиимида ионным пучком. Это связано с низкой радиационной проводимостью полиимида.

Заключение

Анализ результатов исследования воздействия МИП на различные полимеры показал, что морфология облученной поверхности в значительной степени зависит не от термодинамических свойств необлученного материала, а от изменения его свойств в процессе облучения уже первым импульсом МИП.

Работа частично выполнена по госзаданию ОНЦ СО РАН (госрегистрации проекта № 121121700062-3). При выполнении работы использовано оборудование Омского регионального ЦКП СО РАН.

Библиографические ссылки

1. Ремнев Г.Е., Тарбоков В.А., Павлов С.К. Модифицирование материалов при воздействии мощных ионных пучков. *Физика и химия обработки материалов* 2021; (2): 5-26.
2. Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г. Синтез наноструктурированного углерода на поверхности промышленных полимеров при воздействии мощного ионного пучка. *Поверхность* 2019; (5): 35-38.
3. Kovivchak V.S., Kryazhev Y.G., Trenikhin M.V., Arbuzov A.B., Zapevalova E.S., V. A. Likholobov. Ultrafast catalytic synthesis of carbon nanofibers on a surface of commercial chlorinated polymers under the action of a high power ion beam of nanosecond duration. *Appl. Surf. Sci.* 2018; 448: 642-645.

ЗАДАЧА О ПРОНИКНОВЕНИИ В ТВЕРДОЕ ТЕЛО ПОТОКА ЛУЧИСТОЙ ЭНЕРГИИ (ВОЛНА МАРШАКА)

В.А. Кот
Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси,
ул. П. Бровки 15, Минск 220072, Беларусь, valery.kot@hmti.ac.by

Предложен новый подход к приближенному решению уравнения лучистой теплопроводности, когда внутренняя энергия e и непрозрачность по Росселанду K имеют степенные зависимости от плотности и температуры: $e = f T^{\beta} / \rho^{\mu}$, $K^{-1} = qT^{\alpha} / \rho^{\lambda}$, где f и q – константы, α, β, μ и λ – показатели степени. Метод основан на преобразовании исходного уравнения лучистой теплопроводности $\partial T^{\beta} / \partial t = \chi \partial T^{4+\alpha} / \partial x^2$, где $\chi = 16/(12+3\alpha) q\sigma/\left(f \rho^{2-\mu+\lambda} \right)$ – коэффициент, характеризующий тепловой поток. Данное уравнение преобразуется в дифференциальное уравнение $\mathrm{d}^2\theta^{n+4} / \mathrm{d}\eta^2 + \eta \, \mathrm{d}\theta / \mathrm{d}\eta = 0$, где $T^{\beta} = \theta$. Принимается, что температура поверхности тела поддерживается при постоянном значении. Полученные аналитические решения нелинейной задачи лучистой теплопроводности показали высокую точность найденных аппроксимаций: как для температурного фронта, так и для положения фронта тепловой волны. Ошибка расчета положения фронта волны Маршака в твердом теле для первого приближения составляет тысячные и десятитысячные доли процента в зависимости от показателя степени n.

Ключевые слова: лучистая теплопроводность; излучение лазера; волна Маршака.

PROBLEM ON THE PENETRATION OF A RADIATIVE ENERGY FLUX INTO A SOLID BODY (MARSHAK WAVE)

V.A. Kot
A.V. Luikov Institute of Heat and Mass Transfer, National Academy of Sciences of Belarus,
15 P. Brovka Str., 220072 Minsk, Belarus, valery.kot@hmti.ac.by

A new approach to the approximate solution of the equation for the radiative thermal conductivity of a body in the case where its internal energy e and the Rosseland non-transparency K of it are defined by the power dependences for the density and temperature of the body: $e = f T^{\beta} / \rho^{\mu}$, $K^{-1} = qT^{\alpha} / \rho^{\lambda}$, where f and q are constants, and α, β, μ, and λ are exponents, is propped. In this approach, it is assumed that the temperature of the surface of the body remains unchanged. The method developed is based on the transformation of the initial equation for the radiative thermal conductivity of a body $\partial T^{\beta} / \partial t = \chi \partial T^{4+\alpha} / \partial x^2$, where $\chi = 16/(12+3\alpha) q\sigma/\left(f \rho^{2-\mu+\lambda} \right)$ is the coefficient characterizing the heat flow in it, into the ordinary nonlinear differential equation with self-similar variables $\mathrm{d}^2\theta^{n+4} / \mathrm{d}\eta^2 + \eta \, \mathrm{d}\theta / \mathrm{d}\eta = 0$, where $T^{\beta} = \theta$. A new temperature profile of a body, involving coefficients and parameters, satisfying the initial boundary conditions, the integral relation for the first momentum, and the boundary relations following from the differential equation fulfilled at the front of the heat wave in the body, is proposed. For the first approximation, one differential equation is used. In this case, we have the temperature profile $\theta = (1 + a\zeta)(1-\zeta)^{1/(n+3)}$ with one unknown coefficient a and the parameter $\zeta = \eta / \eta_0$. The parameter η_0 is determined from the algebraic equation following from the integral relation for the first momentum. The analytical solutions obtained for solving the nonlinear problem on the radiative thermal conductivity of a body provide the high accuracy of the approximations obtained with them for the temperature profile of the body and the position of the front of the heat wave (Marshak wave) in it. The temperature profiles obtained on the basis of the new approach (the first approximation) and on the basis of the numerical solution are completely identical. The error in calculating the position of the Marshak wave front in a body in the first approximation comprises thousandths and ten thousandths of a percent depending on the exponent n.

Keywords: radiative thermal conductivity; laser radiation; Marshak wave.

Введение

Тепловые волны, вызванные излучением, встречаются в различных астрофизических и лабораторных ситуациях и с разной степенью точности могут быть описаны в диффузионном приближении, когда тепловой поток определяется для любой заданной точки в виде локального градиента плотности лучистой энергии [1]. Несмотря на то, что современные вычислительные методы дают в ряде случаев высокоточные решения, по-прежнему сохраняет актуальность аналитический подход, дающий понимание природы рассматриваемой проблематики, а также позволяющий получать быструю оценку в экспериментальных исследованиях [2, 3]. Первый шаг в данном направлении был сделан Баренблаттом [4], исследовавшим автомодельные решения. Одно из полученных им решений дает линейно возрастающую во времени глубину проникновения тепловой волны; второе отвечает сохранению полной энергии, содержащейся в волне и остающейся постоянной после ее начального выброса в точке пространства. Последний случай подробно рассмотрен в работе Зельдовича и Райзера [5]. Два других точных решения представлены Хаммером и Розеном [5], при этом фактически повторены решения Баренблатта с заменой точки на поверхность. В работе Маршака [6] исследованы варианты получения точных решений данной задачи. Отметим также работу Паттла [7]. Приближенные аналитические решения представлены Хислетом и Алксне [8], Лонгом и Тахиром [9], Гарнье (с соавт.) [10] и в последнее время – Крифом [11].

Наше рассмотрение мы ограничим сверхзвуковой волной высокоэнергетического излучения, имеющей четко выраженный фронт, при этом свойства среды зададим степенными функциями от температуры. В приближении лучистой теплопроводности (отсутствие движения, постоянство плотности среды) уравнение лучистого переноса принимает вид [5]:

$$\rho\frac{\partial}{\partial t}e=-\frac{\partial}{\partial x}F,\quad F=-\frac{4}{3K\rho}\frac{\partial}{\partial}\sigma T^4, \quad (1)$$

где e – внутренняя энергия на единицу массы, ρ – плотность, T – температура, F – тепловой поток, σ – постоянная Стефана–Больцмана, K – средняя непрозрачность по Росселанду, t – время, x – пространственная координата. Предполагаем, что e и K имеют степенную зависимость от плотности и температуры: $e=fT^{\beta}/\rho^{\mu}$, $K^{-1}=qT^{\alpha}/\rho^{\lambda}$, где f и q – константы, α, β, μ и λ – показатели степени.

Математическая модель

Рассмотрим случай, когда полупространство $x>0$ заполнено средой с плотностью ρ. Пусть, начиная с момента времени $t=0$, «холодная» среда ($x>0$) вступает в контакт со средой при температуре T_0. Если пренебречь перемещением, то уравнение лучистого переноса примет вид:

$$\frac{\partial e}{\partial t}=\frac{4}{3}\frac{\partial}{\partial x}\frac{1}{K\rho}\frac{\partial\sigma T^4}{\partial x}. \quad (2)$$

Подставив в него (1) с учетом $\rho=\text{const}$, приходим к уравнению:

$$\frac{\partial T^{\beta}}{\partial t}=\chi\frac{\partial T^{4+\alpha}}{\partial x^2}, \quad (3)$$

где $\chi=\dfrac{16}{12+3\alpha}\dfrac{q\sigma}{f\rho^{2-\mu+\lambda}}$ – коэффициент, характеризующий тепловой поток [5]. Введя степень $m=(4+\alpha)/\beta$, $T^{\beta}=\theta$, $m=n+4$, уравнение (3) запишется как

$$\frac{\partial\theta}{\partial t}=\chi\frac{\partial^2\theta^m}{\partial x^2}\quad\rightarrow\quad\frac{\partial\theta}{\partial t}=\chi\frac{\partial^2\theta^{n+4}}{\partial x^2}, \quad (4)$$

что отвечает по форме уравнению лучистой теплопроводности [9]. Исходя из начальных и граничных условий, имеем:

$$T(x,0)=0\quad\rightarrow\quad\theta(x,0)=0, \quad (5)$$

$$T(0,t)=T_0\quad\rightarrow\quad\theta(0,t)=\theta_0=T^{1/\beta}. \quad (6)$$

Для безразмерных переменных $\theta = \theta / \theta_0$, $\eta = x / \sqrt{2\chi\theta^{n+3}t}$ вместо (4)–(6) имеем [9]

$$\frac{\mathrm{d}^2\theta^{n+4}}{\mathrm{d}\eta^2} + \eta\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}\eta} = 0, \quad \eta > 0, \qquad (7)$$

$$\theta(0) = 1, \quad \theta(\infty) = 0. \qquad (8)$$

Приближенное решение задачи

Умножим уравнение (7) на η и проинтегрируем по области $\eta = [0, \eta_0]$, где η_0 – фронт радиационной (тепловой) волны при $\theta(0 \le \eta < \eta_0) \ne 0$ и $\theta(\eta > \eta_0) = 0$. В итоге (после соответствующих преобразований и интегрирования по частям) имеем интегральное соотношение:

$$\int_0^1 \theta(\zeta)\zeta\,\mathrm{d}\zeta = \frac{1}{2\eta_o^2}, \qquad \zeta = \frac{\eta}{\eta_0}. \qquad (9)$$

Функцию θ опишем в виде полинома:

$$\theta = (1 + a\zeta)(1-\zeta)^{\frac{1}{n+3}}, \qquad (10)$$

который содержит лишь один неизвестный коэффициент *a*. Отметим, что данная форма температурного профиля в тепловой волне (волне Маршака) представляется впервые. Для определения коэффициента *a* введем в рассмотрение вспомогательную функцию $V = \theta^{n+3}$, для которой из (7) получаем уравнение:

$$\frac{\eta}{n+4}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}\eta} + \frac{1}{n+3}\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}\eta}\right)^2 + V\frac{\mathrm{d}^2V}{\mathrm{d}\eta^2}. \qquad (11)$$

Применив для (11) условие $V(\eta_0) = 0$, приходим к дифференциальному соотношению:

$$\frac{\mathrm{d}V(\eta_0)}{\mathrm{d}\eta} = -\frac{n+3}{n+4}\eta_0. \qquad (12)$$

Тогда на основе (9) получаем определяющее алгебраическое уравнение:

$$\left(\frac{n+3}{n+4}\eta_0\right)^{\frac{1}{n+3}} + \frac{3n+10}{2(n+3)}\left[1 - \frac{(n+4)(2n+7)}{2(n+3)^2\eta_0^2}\right] = 1.$$

Данное уравнение позволяет найти, в зависимости от показателя степени *n*, параметр η_0, который позволяет определить, в конечном счете, положение фронта волны Маршака в твердом теле:

$$x_* = \eta_0\sqrt{2\chi\theta^{n+3}t}\,. \qquad (13)$$

Расчет согласно определяющему уравнению (13) при $n = 0$ и 3 дает практически точные значения параметра η_0, задающего положение во времени фронта тепловой волны. В данном случае имеем $\eta_0 = 1.231188$ и 1.1199365 с относительными ошибками 0.0012% и 0.00014% по сравнению с точными значениями $\eta_0 = 1.231173$ и $\eta_0 = 1.119935$ [9]. Таким образом, полученные решения уравнения лучистой теплопроводности с отмеченными выше приближениями при постоянстве температуры на поверхности тела можно считать практически точными. Из (9) и (10) получаем:

$$\theta = \left(1 - \frac{\eta}{\eta_0}\right)^{\frac{1}{n+3}}\left[1 + \left(\left(\frac{n+3}{n+4}\eta_0^2\right)^{\frac{1}{n+3}} - 1\right)\frac{\eta}{\eta_0}\right].$$

Результаты расчета на основе приближенного решения и численного решения уравнения (11) представлены на рис. 1, 2. Графики, отвечающие аналитическому и численному решениям, практически полностью сливаются.

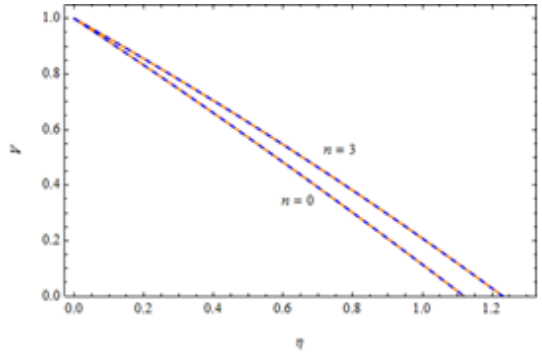


Рис. 1. Графики функции $V(\eta)$ на основе численного (сплошная линия) и аналитического (пунктирная линия) решений

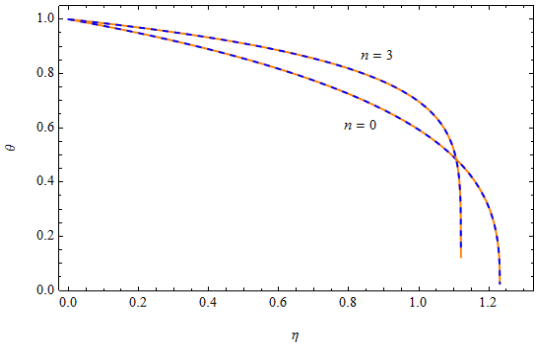


Рис. 2. Графики функции $\theta(\eta)$ на основе численного (сплошная линия) и аналитического (пунктирная линия) решений

Заключение

На основе анализа работ, посвященных решению задач о проникновении в твердые тела сверхмощных лазерных излучений и связанных с преобразованием энергии лазера в рентгеновское излучение для непрямого возбуждения ICF, продемонстрирована актуальность проблемы получении приближенных высокоточных решений подобного круга задач. Одной из них является математическое моделирование волны Маршака. На основе преобразования модели лучистой теплопроводности получено нелинейное дифференциальное уравнение с подвижным фронтом. Для его приближенного решения потребовалось ввести интегральное соотношение для первого момента, а также дополнительное граничное соотношение, вытекающее из условия выполнения основного дифференциального уравнения на переднем фронте тепловой волны. В итоге задача свелась к решению определяющего обыкновенного алгебраического уравнения относительно параметра η_0, задающего, в конечном счете, положение фронта тепловой волны и ее температурный профиль. Ошибка аналитического расчета положения фронта волны Маршака для первого приближения составляет тысячные и десятитысячные доли процента в зависимости от показателя степени n.

Библиографические ссылки

1. Hammer J.H., Rosen M.D. A Consistent Approach to Sokving the Radiation Diffusion Equationю *Physics of Plasmas* 2003; 10(5): 1829-1845.
2. Heaslet M.A., Alksne A. Diffusion from a Fixed Surface with a Concentration-dependent Coefficient. J. Soc. *Industrial and Applied Mathematics* 1961; 9(4): 584-596.
3. Smith C.C. Solutions of the radiation diffusion equation. *High Energy Density Physics* 2010; 6: 48-56.
4. Баренблатт Г.И. О некоторых неустановившихся движениях жидкости и газа в пористой среде. *Прикладная математика и механика* 1952; 16 (1): 67-78.
5. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Физматлит; 2008, 656 с.
6. Marshak R.E. Effect of Radiation on Shock Wave Behavior. *Physics of Fluids* 1958; 1(1): 24-29.
7. Pattle R.E. Diffusion from an Instantaneous Point Source with a a Concentration-dependent Coefficient *The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics* 1959; 12: 407-409.
8. Heaslet M.A., Alksne A. Diffusion from a Fixed Surface with a Concentration-dependent Coefficient. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics* 1961; 9(4): 584-596.
9. Long K.F., Tahir N.A. Plasma induced energy deposition and radiation transport effects in ion beam heated plane metal targets and analytic solutions of the non-linear radiation conduction equation. *Laser and Particle Beams* 1986; 4(2): 287-313.
10. Garnier J., Malinié G., Saillard Y., Cherfils-Clérouin C. Self-similar solutions for a nonlinear radiation diffusion equation. *Physics of Plasmas* 2006; 13: doi: 10.1063/1.2350167.
11. Krief M. Analytic solutions of the nonlinear radiation diffusion equation with an instantaneous point source in non-homogeneous media. *Physics of Fluids* 2021; 057105: doi: 10.1063/5.0050422.

ЛУЧИСТАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ В ТЕЛАХ С ПЕРЕМЕННОЙ ВО ВРЕМЕНИ ТЕМПЕРАТУРОЙ ПОВЕРХНОСТИ

В.А. Кот
Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,
ул. П. Бровки 15, Минск 220072, Беларусь, valery.kot@hmti.ac.by

Рассмотрено уравнение радиационной гидродинамики, когда внутренняя энергия и непрозрачность имеют степенные зависимости от плотности и температуры. Получены высокоточные автомодельные решения при степенном и экспоненциальном законах изменении во времени температуры поверхности. Предложен новый подход к приближенному решению задачи, когда для непрозрачности по Росселанду K имеем $K=K(T_0)(T/T_0)^{-n}$, где n – показатель степени, задающий характер поглощения телом излучения. Метод основан на преобразовании исходного уравнения $\partial T/\partial t=\chi\,\partial T^{n+4}/\partial x^2$, где $\chi=16\sigma T_0^3/\left(3(n+4)K(T_0)\rho^2C_v\right)$. При степенном законе уравнение преобразуется в следующее: $d^2\theta^{n+4}/d\eta^2+\left(1+k\left(n+3\right)\right)\eta d\theta/d\eta-2k\theta=0$, где $T=T_0\left(t/t_0\right)^k\theta(\eta)$, $\eta=x/\sqrt{2\chi T_0^n t^{(n+3)k}}$. Решение задачи представлено в виде $\theta=(1+a\zeta)(1-\zeta)^{\frac{1}{n+3}}$, где $\zeta=\eta/\eta_0$. Ошибка аналитического решения по сравнению с численным составляет сотые доли процента.

Ключевые слова: лучистая теплопроводность; радиационное излучение; фронт проникновения.

RADIATIVE THERMAL CONDUCTIVITY OF BODIES WITH TIME-VARIABLE SURFACE TEMPERATURE

V.A. Kot
A.V. Luikov Institute of Heat and Mass Transfer, National Academy of Sciences of Belarus,
15 P. Brovka Str., 220072 Minsk, Belarus, valery.kot@hmti.ac.by

The equation for the radiative flow dynamics of a solid body, the dependences of whose internal energy and opacity on its density and temperature are defined by power functions, was considered. The high-accuracy self-similar solutions have been obtained for the radiation wave generated in the body by the laser radiation in the cases where the surface temperature of the body changes by the power or exponential laws. A new approach to the approximate solution of the equation for the radiative thermal conductivity of a body with a Rosseland opacity K_R characterized by the power dependence on the temperature $K_R=K_R(T_0)(T/T_0)^{-n}$, where n is the component determining the character of absorption of radiation by the body, has been proposed. The method developed is based on the transformation of the initial equation for the radiative thermal conductivity of a body $\partial T/\partial t=\chi\,\partial T^{n+4}/\partial x^2$, where $\chi=16\sigma T_0^3/[3(n+4)K(T_0)\rho^2C_v]$ is the coefficient characterizing the heat flow in the body. In particular, in the case where the surface temperature of the body changes by the power law, this equation is transformed into the differential equation $d^2\theta^{n+4}/d\eta^2+\left(1+k\left(n+3\right)\right)\eta d\theta/d\eta-2k\theta=0$, where $T=T_0\left(t/t_0\right)^k\theta(\eta)$, $\eta=x/\sqrt{2\chi T_0^n t^{(n+3)k}}$. The solution of the problem was sought for in the form of the polynomial $\theta=(1+a\zeta)(1-\zeta)^{\frac{1}{n+3}}$, где $\zeta=\eta/\eta_0$. The coefficient a was determined with the use of the relation $dV(1)/d\zeta=-(n+3)(n+4)^{-1}\left(1+k\left(n+3\right)\right)\eta_0^2$, and then the integral relation $2\left(1+k(n+4)\right)\int_0^1\theta\zeta\,d\zeta=\eta_0^{-2}$ was used. The solutions of the problem with high approximation accuracies have been obtained. The errors of the calculations performed for the two variants of the law of change in the surface temperature of the body, as compared to those of the numerical solutions, comprised hundredths of a percent.

Keywords: radiative thermal conductivity; radiative emission; penetration front.

Введение

Радиационные тепловые волны играют важную роль в физике плазмы и, в частности, в термоядерном синтезе с инерционным удержанием (ICF). В экспериментах с непрямым возбуждением ICF лазерные лучи освещают внутреннюю стенку резонатора с высоким Z, который предназначен для преобразования энергии лазера в рентгеновское излучение. Классическим примером нелинейной диффузии излучения является волна Маршака, впервые рассмотренная в 1958 году [1]. Решения подобного типа представляют несомненный интерес для ICF [2]. Тепловая волна, будучи автомодельной, рассматривается в приближении диффузии в материал с постоянной удельной теплоемкостью и со средней непрозрачностью по Росселанду, как степенной функции от температуры. Гидродинамическое движение не учитывается. Достаточно подробное обсуждение данной проблемы дано Михаласом [3]. Автомодельные решения получены в работах [4-6], когда в пределе твердую стенку можно считать бесконечно плотной [7]; при этом найдено разумное согласие с экспериментальными результатами [8]. Хаммер и Розен [5] предложили решения, основанные на разложении по малому параметру $\varepsilon = \beta/(4+\alpha)$, когда внутренняя энергия изменяется как T^{β}, а непрозрачность по Росселанду K_R – как $T^{-\alpha}$. Смит [9] получил автомодельные решения без учета нагретой поверхности с наложением далее граничного условия.

Постановка и решение задачи

Пусть при $t>0$ на поверхность пластины ($x=0$) падает излучение, в результате чего температура поверхности изменяется по степенному либо экспоненциальному законам:

$$T(0,t) = T_0\left(t/t_0\right)^k, \qquad (1)$$

$$T(0,t) = T_0 \exp\left(2kt/t_0\right). \qquad (2)$$

Примем постоянными плотность материала ρ и удельную теплоемкость c_v. Задача состоит в расчете высокоэнергетической сверхзвуковой волны, проникающей в тело с одновременным определением положения подвижного фронта.

Для теплового потока F в любой локальной точке имеем [10]

$$F = -\frac{16\sigma T^3}{3k_R(T_0)\rho}\frac{\partial T}{\partial x}. \qquad (3)$$

Представим непрозрачность по Росселанду функцией $k_R = k_R(T_0)(T/T_0)^{-n}$. В частности, показатель степени $n=0$ описывает рассеяние электронов, а $n=3$ – случаи связанно-свободного либо свободно-свободного поглощения [10]. Подстановка формулы для непрозрачности в (3) дает выражение для теплового потока

$$F = -\frac{16\sigma}{3(n+4)T_0^n k_R(T_0)\rho}\frac{\partial T^{n+4}}{\partial x}. \qquad (4)$$

Отсюда получаем уравнение лучистой теплопроводности (диффузии излучения)

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\rho c_v}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{16\sigma}{3(n+4)T_0^n k_R(T_0)\rho}\right)\frac{\partial T^{n+4}}{\partial x} \rightarrow$$

$$\rightarrow \quad \frac{\partial T}{\partial t} = \chi\frac{\partial^2 T^{n+4}}{\partial x^2}, \qquad (x>0),$$

где параметр χ описывает лучистую теплопроводность и задается выражением

$$\chi = \frac{16\sigma T_0^3}{3(n+4)k_R(T_0)\rho^2 C_v}. \qquad (5)$$

Для решения поставленной задачи запишем искомую функции при степенном законе (1) в виде

$$T(x,t) = T_0\left(\frac{t}{t_0}\right)^k \theta(\eta) \qquad (6)$$

где безразмерный автомодельный параметр η задается соотношением:

$$\eta = \frac{x}{\sqrt{2\chi T_0^n t^{(n+3)k}}}. \qquad (7)$$

Для экспоненциального закона изменения температуры поверхности, согласно (2), получаем:

$$T(x,t) = T_0 e^{2kt}\theta(\eta), \qquad (8)$$

$$\eta = x e^{2(n+3)kt}. \qquad (9)$$

Подстановка (6)-(9) в исходное дифференциальное уравнение дает, соответственно, дифференциальные уравнения для одной независимой переменной:

$$\frac{d^2\theta^{n+4}}{d\eta^2} + \left(1 + k\left(n+3\right)\right)\eta\frac{d\theta}{d\eta} - 2k\theta = 0, \qquad (10)$$

$$\frac{d^2\theta^{n+4}}{d\eta^2} + \left(n+3\right)\eta\frac{d\theta}{d\eta} - 2\theta = 0. \qquad (11)$$

Умножим дифференциальные уравнения (10) и (11) на η и проинтегрируем по частям по области $\eta = [0, \eta_0]$. Для параметра $\eta = \eta_0$ имеем $V(\eta_0) = 0$. В итоге приходим к следующим интегральным соотношениям, соответственно для степенного и экспоненциального законов изменения температуры поверхности:

$$\int_0^1 \theta(\zeta)\zeta\, d\zeta = \frac{1}{2\left(1 + k(n+4)\right)\eta_0^2}, \qquad (12)$$

$$\int_0^1 \theta(\zeta)\zeta\, d\zeta = \frac{1}{2(4+n)\eta_0^2}, \quad \zeta = \frac{\eta}{\eta_0}. \qquad (13)$$

Введем в рассмотрение вспомогательную функцию $V = \theta^{n+3}$. Для нее уравнение (10) принимает вид:

$$\frac{1 + k\left(n+3\right)}{n+4}\eta\frac{dV}{d\eta} + \frac{1}{n+3}\left(\frac{dV}{d\eta}\right)^2 + V\frac{d^2V}{d\eta^2} - 2k\frac{n+3}{n+4}V = 0. \qquad (14)$$

Уравнение (11) в этом случае преобразуется следующим образом:

$$\frac{n+3}{n+4}\eta\frac{dV}{d\eta} + \frac{1}{3+n}\left(\frac{dV}{d\eta}\right)^2 + V\frac{d^2V}{d\eta^2} - 2\frac{n+3}{n+4}V = 0. \qquad (15)$$

Применив уравнение (12) для точки $\eta = \eta_0$ ($\zeta = 1$), получаем граничное соотношение

$$\frac{dV(1)}{d\zeta} = -\frac{n+3}{n+4}\left(1 + k\left(n+3\right)\right)\eta_0^2. \qquad (16)$$

Точно таким образом поступаем для уравнения (13). В итоге получаем

$$\frac{dV(1)}{d\zeta} = -\frac{\left(n+3\right)^2}{n+4}\eta_0^2. \qquad (17)$$

Последовательно дифференцируя (12) и (13) с последующим их применением в точке $\eta = \eta_0$, мы можем получить сколь угодно много дополнительных граничных соотношений. Однако в данном случае мы ограничимся первым приближением, которое основано на использовании дополнительных граничных соотношений вида (14) и (15).

Искомую функцию опишем в виде простого полинома

$$\theta = \left(1 + a\zeta\right)\left(1 - \zeta\right)^{\frac{1}{n+3}}. \qquad (18)$$

Из (18) и (16) находим коэффициент

$$a = \left[\frac{(n+3)\left(1 + k(n+3)\right)s^2}{4+n}\right]^{\frac{1}{3+n}} - 1. \qquad (19)$$

Применив (18), (19) и (12), приходим к алгебраическому уравнению для η_0

$$\left[\frac{3+n}{4+n}\left(1 + k(n+3)\right)\eta_0{}^2\right]^{\frac{1}{3+n}} + \frac{10+3n}{2(n+3)}\left[1 - \frac{(n+7)(2n+7)}{2(n+3)^2\left(1 + k(n+4)\right)\eta_0{}^2}\right] = 1.$$

Аналогично можно получить уравнение для η_0 при экспоненциальном законе изменения температуры поверхности.

Некоторые результаты расчета на основе (16), (18) и численного решения представлены на рис. 1 и 2. Графики кривых для функций $V(\eta)$ и $\theta(\eta)$, отвечающих аналитическому описанию функции (18) с граничным условием (1), полностью совпадают с численным решением.

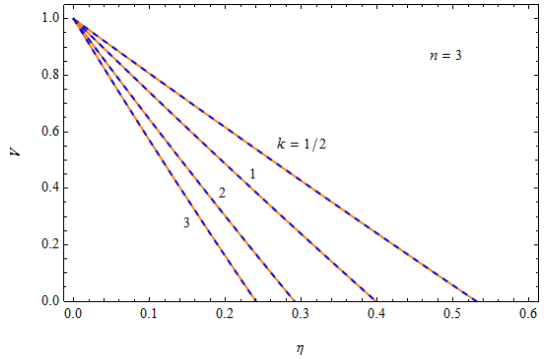


Рис. 1. Графики функции $V(\eta)$ на основе численного (сплошная линия) и аналитического (пунктирная линия) решений

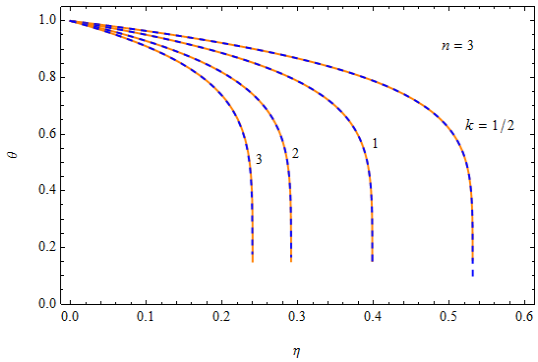


Рис. 2. Графики функции $\theta(\eta)$ на основе численного (сплошная линия) и аналитического (пунктирная линия) решений

Заключение

На основе преобразования модели лучистой теплопроводности получено нелинейное дифференциальное уравнение при изменении температуры поверхности по степенному либо экспоненциальному закону. Получены интегральные и дифференциальные соотношения, позволяющие определить фронт тепловой волны, проникающей в тело. Задача сведена к обыкновенному алгебраическому уравнению относительно параметра η_0, задающего положение фронта и температурный профиль. Ошибка в определении положения фронта тепловой волны в первом приближении составила сотые доли процента.

Библиографические ссылки

1. Marshak R.E. Effect of Radiation on Shock Wave Behavior. *Physics of Fluids* 1958; 1(1): 24-29.
2. Brun L., Dautray R., Delobeau F., Patou C., Perrot F., Reisse J.-M., Sitt B., Watteau J.-P. Laser Interaction and Related Plasma Phenomena, edited by H.J. Schwartz and H. Hora Plenum, New York; 1977; 4: 1059-1080.Smith C.C. Solutions of the radiation diffusion equation. *High Energy Density Physics* 2010; 6: 48-56.
3. Mihalas D. Foundation of Radiation Hydrodynamics, New York, Oxford: Oxford University Press; 1984. 718 p.
4. . Heaslet M.A., Alksne A. Diffusion from a Fixed Surface with a Concentration-dependent Coefficient // *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics* 1961; 9(4): 584-596.
5. Hammer J.H., Rosen M. D.A. Consistent Approach to Solving the Radiation Diffusion Equation. *Physics of Plasmas* 2003; 10(5): 1829-1845.
6. Sanmartin J.R., Barrero A. Self-similar motion of laser half-space plasmas. *Physics of Fluids* 1978; 21 (11): 1957-1966.
7. Sanz J., Piriz A.R., Tomasel F.G., Self-similar model for tamped ablation driven by thermal radiation *Physics of Fluids* 1992; 4(3): 683-692.
8. Sigel R., Pakula R., Sakabe S., Tsakiris G.D. X-ray generation in a cavity heated by laser light. III. Comparison of the experimental results with theoretical predictions for x-ray confinement. *Physical Review A* 1988; 38(11): 5779-5785.
9. Smith C.C. Solutions of the radiation diffusion equation. *High Energy Density Physics* 2010; 6: 48-
10. Castor J.I. Radiation Hydrodynamics. U.S. Department of Energy by University of California: Lawrence Livermore National Laboratory; 2003.

ЗАРЯДОВЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ TiO_2/Si ПРИ ОБЛУЧЕНИИ СОЛНЕЧНЫМ СВЕТОМ

А.А. Курапцова, А.Л. Данилюк
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки 6, Минск 220013, Беларусь, anku21qwerty@gmail.com, danilyuk@bsuir.by

В данной работе представлены результаты компьютерного моделирования зарядовых свойств гетероструктуры пленка диоксида титана толщиной 100 нм на кремниевой подложке под воздействием излучения, в соответствии со спектром AM1.5g. Были исследованы зависимости скоростей генерации на поверхности пленки TiO_2 и на границе раздела полупроводников, а также величины поверхностной плотности электрического заряда σ на пленке TiO_2, от длины волны падающего излучения и от энергии E_t дефектного уровня Ti^{3+} в диоксиде титана. Было выявлено монотонное возрастание плотности электронного заряда σ на пленке диоксида титана с ростом энергии E_t и немонотонное изменение с ростом длины волны. Также было установлено, что в формировании заряда на поверхности пленки диоксида титана участвуют носители заряда, сгенерированные в кремниевой подложке под воздействием солнечного излучения, и максимальная величина заряда на поверхности пленки TiO_2 совпадает с длиной волны максимальной мощности солнечного излучения.

Ключевые слова: диоксид титана; кремний; гетероструктура; дефекты; фотокатализ; солнечный спектр.

CHARGING PROPERTIES OF THE TiO_2/Si HETEROSTRUCTURE UNDER SOLAR IRRADIATION

Hanna Kuraptsova, Alexander Danilyuk
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6 P. Brovki Str., 220013 Minsk, Belarus, anku21qwerty@gmail.com, danilyuk@bsuir.by

This work presents the results of computer modeling of the charge properties of a heterostructure consisting of a 100 nm thick titanium dioxide film on a silicon substrate under irradiation, in accordance with the AM1.5g spectrum. The radiation power density attributable to each of the wavelengths used in the calculations was set in proportion to the power density in the AM1.5g spectrum, fixed as a standard for describing the efficiency of photovoltaic systems. The total power density for all wavelengths was 1 kW/m^2. The dependences of the generation rates on the TiO_2 film surface and at the semiconductor interface, as well as the surface electric charge density σ on the TiO_2 film, on the incident radiation wavelength and on the energy E_t of the Ti^{3+} defect level in titanium dioxide were studied. A monotonic increase in the electron charge density σ was observed on a titanium dioxide film with increasing energy E_t, and a non-monotonic change with increasing wavelength was detected. It was also found that charge carriers generated in the silicon substrate under the influence of solar radiation participate in the formation of a charge on the surface of a titanium dioxide film, and the maximum charge on the surface of the TiO_2 film coincides with the wavelength of the maximum power of solar radiation.

Keywords: titanium dioxide; silicon; heterostructure; defects; photocatalysis; solar spectrum.

Введение

Оксиды титана TiO_2, цинка ZnO, молибдена MoO_x и другие широкозонные полупроводниковые оксиды металлов широко используются в различных областях: в очистке воды и воздуха, в том числе от тяжелых металлов и органических соединений, в солнечных батареях, фотокаталитическом разложении воды, производстве защитных покрытий, композитных строительных материалах, прозрачных контактах в солнечных батареях и оптических дисплеях и во многих других сферах [1, 2]. Диоксид титана TiO_2 отличается налаженной технологией производства, дешевизной, химической стабильностью, отсутствием токсичности. Ширина запрещенной зоны диоксида титана TiO_2 в различных модификациях составляет 3.0-3.2 эВ, поэтому диоксид ти-

тана может быть возбужден только ультрафиолетовым излучением с длиной волны менее 380 нм. Использование полупроводников с более узкой запрещенной зоной позволяет расширить диапазон длин волн, при котором происходит генерация носителей заряда в гетероструктуре.

Большой вклад в проводимость диоксида титана вносят ловушки, вызванные присутствием кислородных вакансий вследствие нарушения стехиометрии TiO_2. Энергия данных ловушечных уровней в запрещенной зоне составляет 0.2-0.8 эВ, считая от дна зоны проводимости [3].

Плотность мощности солнечного излучения разнится для каждой длины волны излучения и определяется поглощением фотонов при прохождении через слой атмосферы. Спектр AM1.5g был выбран и закреплен в международных стандартах для того, чтобы можно было сравнивать мощность разных солнечных батарей и других фотоэлектрических устройств. Ему соответствует интегральная плотность мощности солнечного излучения, равная 1 кВт/м^2 [4].

Материалы и методы исследования

Исследуемая гетероструктура представляла собой пленку диоксида титана толщиной 100 нм на кремниевой подложке. Моделирование было проведено с помощью программного пакета Comsol Multiphysics с учетом захвата носителей заряда на ловушки в TiO_2. Энергетический уровень ловушек Ti^{3+} задавался равным E_t=0.2-0.6 эВ ниже дна зоны проводимости на. Концентрация дефектов в объеме пленки диоксида титана 10^{16} см$^{-3}$, на поверхности 10^{12} см$^{-2}$. Температура 300 К. Толщина пленки TiO_2 100 нм.

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

Оптические параметры материалов задавались таблично как действительная и мнимая части коэффициентов преломления [5, 6]. Максимумы мнимых частей коэффициентов преломления (коэффициентов экстинкции) для TiO_2 и Si равны 1.5 и 5.29 и соответствуют длинам волн 260 и 290 нм.

Табл. 1. Параметры материалов

	p-Si	n-TiO_2
E_g, эВ	1.124	3.2
χ, эВ	4.05	4.8
ε	11.7	40
τ_n, мкс	10	0.024
τ_p, мкс	10	0.0023
μ_n, см^2/(В·с)	1450	4
μ_p, см^2/(В·с)	500	0,1
N_a, N_d, см$^{-3}$	10^{17}	10^{16}

Плотность мощности падающего на структуру излучение P задавалось для каждой длины волны в соответствии со спектром AM1.5g, табл.2.

Табл. 2. Плотность мощности излучения

Длина волны, нм	P, Вт/м^2
300	0.33
350	56.55
400	108.72
500	168.57
600	160.24
700	141.06
800	118.26
900	77.049
1000	80.34
1110	42.31
1200	46.58

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены зависимости скорости генерации G на поверхности пленки TiO_2 и на границе раздела Si/TiO_2 от длины волны падающего излучения. Максимальная скорость генерации на поверхности пленки равна $1.1\cdot10^{13}$ см$^{-3}$с$^{-1}$ при длине волны 350 нм, а на границе раздела $7.93\cdot10^{14}$ см$^{-3}$с$^{-1}$ соответственно при λ=800 нм.

Поверхностная плотность заряда σ в зависимости от длины волны падающего излучения представлена на рисунке 2.

Как можно видеть из рис.1, скорость генерации носителей заряда в кремнии существенно превышает скорость генерации в пленке диоксида титана.

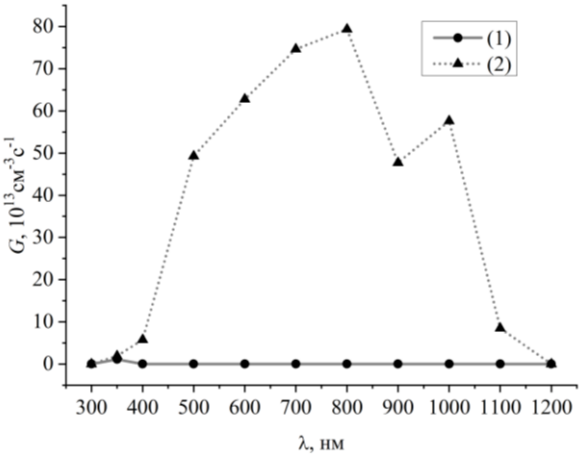


Рис. 1. Зависимость скорости генерации от длины волны на поверхности пленки TiO_2 (1) и на границе раздела Si/TiO_2 (2)

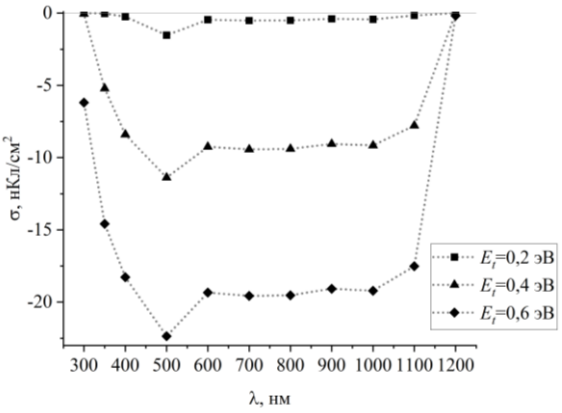


Рис. 2. Поверхностная плотность электрического заряда на поверхности пленки диоксида титана

Это связано с тем, что поглощение излучения в TiO_2 существенно только в УФ области, а в кремнии достигает максимума в области длин волн 700-800 нм. При этом для данной гетероструктуры Si/TiO_2 результаты проведенного моделирования воздействия, приближенного к спектральному составу солнечного света, продемонстрировали, что генерация носителей заряда в кремниевой подложке существенно влияет на образование отрицательного заряда на поверхности пленки диоксида титана, которая, в свою очередь, возрастает при увеличении энергии ловушечных уровней в диоксиде титана.

Заключение

Результаты компьютерного моделирования зарядовых свойств гетероструктуры пленка диоксида титана толщиной 100 нм на кремниевой подложке под воздействием солнечного излучения, соответствующего спектру AM1.5g, показали следующее. Превалирующий вклад в скорость генерации носителей заряда, наблюдаемый в области длин волн 500-1000 нм, вносит кремниевая подложка, что коррелирует с максимальной плотностью поверхностного отрицательного заряда в этом диапазоне, величина которой растет с увеличением энергии ловушек в TiO_2. Полученные результаты позволяют расширить спектр поглощения TiO_2 в фотокаталитических устройствах и управлять фотокаталитическими процессами на поверхности диоксида титана.

Библиографические ссылки

1. Ola O., Maroto-Valer M.M. Review of material design and reactor engineering on TiO_2 photocatalysis for CO_2 reduction. *Journal of Photochemistryand Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2014; 24: 16-42.
2. Novopashin V.V., Skvortsov L.A., Skvortsova M.I. Effect of composition nonstoichiometry on the optical properties of titanium dioxide films. *Journal of optical technology* 2018; 85(12): 803-807.
3. Smirnova O.S., Grebenyuk A.G., Lobanov V.V. Titanium dioxide defect structures as catalytic sites. *Surface* 2017; 9(24): 44-56.
4. IEC International Standard 60904-3 Ed. 2: “Photovoltaic Devices - Part 3: Measurement principles for terrestrial photovoltaic (PV) solar devices with reference spectral irradiance data”, Geneva, 2008.
5. Sarkar S., Gupta V., Kumar M., Schubert J., Probst P.T., Joseph J. et al. Hybridized guided-mode resonances via colloidal plasmonic self-assembled grating. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2019; 11: 13752-13760.
6. Green M.A. Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300K including temperature coefficients. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2008; 92: 1305-1310.

ВОЗМОЖНОСТЬ ВНЕДРЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В СТРУКТУРУ ПЛЕНОК ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА, ОСАЖДАЕМЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ

А.С. Митулинский, С.А. Линник, А.В. Гайдайчук
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
пр. Ленина 30, Томск 634050, Россия,
mitulinsky@tpu.ru, linniksa@tpu.ru, gaydaychuk@tpu.ru

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию внедрения углеродных нанотрубок в процесс CVD синтеза алмазных пленок. Углеродные нанотрубки предварительно осаждались на кремниевые подложки. Синтез алмаза проводился в рабочей газовой смеси H_2/CH_4, как с катализатором роста углеродных нанотрубок, так и без него. Показано, что в широком диапазоне исследованных концентраций метана (до 28.6 %) нанотрубки вытравливаются с поверхности подложки раньше, чем начинаются процессы роста алмаза. Утонение и разрыв являются основными механизмами травления нанотрубок в водородной среде.

Ключевые слова: химическое газофазное осаждение; алмазные пленки; углеродные нанотрубки; водородное травление.

THE POSSIBILITY OF INTRODUCING CARBON NANOTUBES IN THE STRUCTURE OF POLYCRYSTALLINE CVD DIAMOND FILMS

Alexander Mitulinsky, Stepan Linnik, Alexander Gaydaychuk,
National research Tomsk polytechnic university,
30 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia,
mitulinsky@tpu.ru, linniksa@tpu.ru, gaydaychuk@tpu.ru

This study is concerned on the experimental investigation of carbon nanotubes integration in CVD synthesis of diamond films. Carbon nanotubes were predeposited on silicon substrates. HFCVD process was held in an argon-free H_2/CH_4 working gas mixture, both with and without catalyst for carbon nanotubes growth, under the parameters of diamond synthesis. It is shown that in a wide range of studied methane concentrations (up to 28.6 vol.%) nanotubes etch from substrate surface before diamond growth processes occur. Thinning and cutting are two main mechanisms of carbon nanotube etching in hydrogen environment.

Keywords: chemical vapor deposition; diamond films; carbon nanotubes; hydrogen etching.

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) — выдающийся материал, сочетающий в себе высокие механические, электрические и термические свойства. Другой аллотроп углерода – алмаз – широко используется в промышленности в качестве защитных покрытий инструментов и механизмов в виде тонких пленок. Алмаз и УНТ синтезируются методом химического газофазного осаждения (CVD), при этом параметры осаждения этих материалов весьма схожи [1, 2]. Ключевым отличием синтеза УНТ является необходимость использования катализатора для роста УНТ, обычно Fe, Ni, Co. В последнее время синтез композита УНТ-алмаз является актуальной научной задачей, что связано с превосходными потенциальными свойствами такого композита. В большинстве работ, посвященных комбинации УНТ и алмаза, эти материалы выращивались одновременно методом CVD, с применением наночастиц катализатора [3-5]. Однако при наличии катализатора рост плотной непористой пленки невозможен, так как катализатор при взаимодействии с алмазом вызывает его графитизацию. Возможным решением этой проблемы является предварительное осаждение УНТ и последу-

ющий рост алмаза. Этот подход был апробирован в работе [6]. Авторами отмечено водородное травление УНТ при 1% CH_4 (99% H_2), но при повышении концентрации метана до 2-5% эффект травления значительно снижался. Водородное травление нанотрубок наблюдалось и в других работах [7].

До сих пор в научной литературе не представлена плотная и непористая пленка композита алмаз-УНТ. Целью данной работы являлось изучение процессов, происходящих с предварительно нанесенным слоем УНТ в CVD реакторе с горячими нитями (HFCVD) в условиях осаждения алмаза с различным содержанием газа в рабочей смеси (от 5 до 28% CH_4).

Материалы и методы

В качестве подложек применялись кремниевые пластины. Перед нанесением УНТ все подложки обрабатывали ультразвуком в ацетоне в течение 10 мин. Осаждение углеродных нанотрубок осуществлялось на самодельной установке при парообразовании раствора дистиллированной воды (98%) и суспензии нанотрубок (2%) (TUBALL BATT, OCSiAl). После нанесения слоя УНТ подложки обрабатывали методом HFCVD. Температура подложек при CVD обработке составляла ~850 °C, рабочее давление 20±1 Торр, рабочий газ – H_2/CH_4, расход водорода поддерживался постоянным 100 мл/мин, а расход метана варьировался от 6 до 40 мл/мин (5.6-28.6%). Исследования проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Apreo S LoVac (Thermo Fisher Scientific, Чехия), просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100F (JEOL, Япония). Рамановские спектры получены рамановским микроскопом, совмещенным со сканирующим зондовым оптическим блоком NTEGRA Spectra (NT-MDT, Россия).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1(а) представлено СЭМ изображение осажденного слоя УНТ. На рис. 1 (б), (в) представлены СЭМ-изображения УНТ после CVD обработки в среде H_2/CH_4 (28.6 % CH_4). В случае осаждения алмазных и/или углеродных нанотрубок методом HFCVD важную роль играет атомарный водород, образующийся при активации газовой смеси, т.к. он выступает в роли травящего реагента.

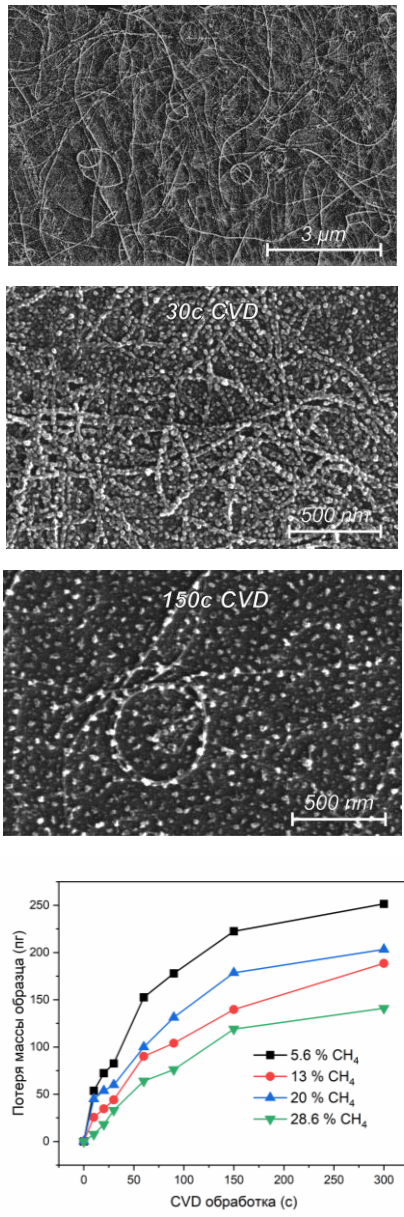


Рис. 1. а – СЭМ изображение нанотрубок до CVD обработки; б – 30 с CVD обработки; в – 150 с CVD обработки; г – график потери массы образцов

Было обнаружено, что во всем диапазоне исследуемых параметров осаждения происходит интенсивное травление нанотрубок.

На рис. 1 (г) показан график зависимости потери массы образца с осажденным слоем нанотрубок от концентрации метана в составе рабочего газа. Скорость травления снижается с уменьшением концентрации водорода в газовой фазе. По данным потери массы рассчитано, что увеличение концентрации метана на 10 % приводит к снижению скорости травления УНТ на 18.2 %.

При анализе данных ПЭМ изображений (не показаны в докладе) было выяснено, что два основных механизма разрушения нанотрубок – утонение нанотрубок и разрыв. По результатам анализа Рамановских спектров, а именно отношения интенсивности пиков G- и D-band (не представлены в докладе) образцов 30 с и 150 с, мы предполагаем, что скорость травления аморфного углерода выше, чем у нанотрубок. Эти данные вкупе с измеренным значениями потери массы углеродных нанотрубок, позволяют предположить о возможности «окна» параметров, при которых водород мог бы селективно травить аморфную фазу, образующуюся при синтезе алмаза, сохраняя при этом нанотрубки.

После получения данных о водородном травлении УНТ, нами был проведен опыт по росту УНТ в присутствии катализатора (осажден методом магнетронного распыления), при тех же параметрах осаждения (рис. 3).

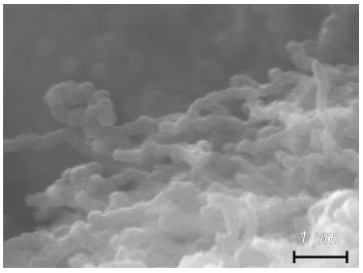


Рис. 3. Синтезированные в присутствии катализатора углеродные структуры

Обнаружено, что в присутствии катализатора, при условиях CVD осаждения алмаза, происходит синтез углеродных структур, преимущественный рост которых осуществляется в одном направлении (как у нанотрубок). При этом водородное травление не оказывает такого воздействия, как при отсутствии катализатора.

Заключение

Во всем исследованном диапазоне параметров наблюдается интенсивное водородное травление УНТ. При уменьшении концентрации водорода на 10% скорость травления УНТ снижается на 18.2%. Данные ПМО и Рамановской спектроскопии позволяют предположить о возможности окна параметров, при котором скорость Н-травления снижается ровно настолько, чтобы вытравить аморфный углерод и сохранить УНТ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 21-79-10004.

Библиографические ссылки

1. Wang XD, Vinodgopal K, Dai GP. Synthesis of Carbon Nanotubes by Catalytic Chemical Vapor Deposition [Internet]. Perspective of Carbon Nanotubes. IntechOpen; 2019. Available from: http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.86995.
2. Gracio J.J., Fan Q.H., Madaleno J.C. Diamond Growth by Chemical Vapour Deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2010; 43(37): 4017.
3. Kumaran C.R., Chandran M., Krishna Surendra M., Bhattacharya S.S., Ramachandra Rao M.S. Growth and Characterization of Diamond Particles, Diamond Films, and CNT-Diamond Composite Films Deposited Simultaneously by Hot Filament CVD. *Journal of Materials Science* 2015; 50: 144-156.
4. Fernandes A.J.S., Pinto M., Neto M.A., Oliveira F.J., Silva R.F., Costa F.M. Nano Carbon Hybrids from the Simultaneous Synthesis of CNT/NCD by MPCVD. *Diamond and Related Materials* 2009; 18: 160-163.
5. Xiao X., Elam J.W., Trasobares S., Auciello O., Carlisle J.A. Synthesis of a Self-Assembled Hybrid of Ultrananocrystalline Diamond and Carbon Nanotubes. *Advanced Materials* 2005; 17: 1496-1500.
6. Shankar N., Glumac N.G., Yu M.F., Vanka S.P. Growth of Nanodiamond/Carbon-Nanotube Composites with Hot Filament Chemical Vapor Deposition. *Diamond and Related Materials* 2008; 17: 79-83.
7. Rao F.B., Li T., Wang Y.L. Effect of Hydrogen on the Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes by Thermal Chemical Vapor Deposition. *Physica E* 2008; 40: 779-784.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСПЫЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ ГАЗОВЫМИ КЛАСТЕРНЫМИ ИОНАМИ

А.В. Назаров[1)], В.С. Черныш[2)], А.Е. Иешкин[2)], Д.С. Киреев[2)]
[1)]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына, Ленинские горы 1/2, Москва 119991, ГСП-1, Россия, av.nazarov@physics.msu.ru*
[2)]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1/2, Москва 119991, ГСП-1, Россия, chernysh@phys.msu.ru, a.e.ieshkin@gmail.com, dmtr.kireeff6497@yandex.ru*

Газовые кластерные ионы являются инструментом, который находит применение в задачах обработки поверхностей твердотельных мишеней для нужд электроники, оптики, сенсорики и др., а также в различных аналитических методиках. Основным явлением, лежащим в основе этих практических применений, является распыление под действием кластерного облучения. В работе изучены угловые и энергетические распределения атомов, распылённых с однокомпонентных металлических поверхностей кластерными ионами различных инертных газов при различных значениях средней энергии, приходящейся на один атом кластера (E/n). Также изучен процесс передачи энергии кластера атомам мишени для различных масс атомов кластера и мишени. Выявлены различия в механизмах взаимодействия кластера с поверхностью в различных диапазонах E/n, обсуждается применимость модели тепловых пиков для описания энергетических распределений распылённых атомов.

Ключевые слова: газовые кластерные ионы; распыление; молекулярная динамика.

THE DIFFERENTIAL QUANTITIES OF METAL SURFACES SPUTTERING BY GAS CLUSTER IONS

Anton Nazarov[1)], Vladimir Chernysh[2)], Alexey Ieshkin[2)], Dmitrii Kireev[2)]
[1)]*Lomonosov Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, 1/2, Leninskie gory, 119991 Moscow, GSP-1, Russia, av.nazarov@physics.msu.ru*
[2)]*Lomonosov Moscow State University, 1/2 Leninskie gory, 119991 Moscow, GSP-1, Russia, chernysh@phys.msu.ru, a.e.ieshkin@gmail.com, dmtr.kireeff6497@yandex.ru*

Gas cluster ion beams (GCIB) have become a widely used instrument for surface treatment such as surface cleaning, sub nanometer smoothing, planarization of surface structures for the integrated circuit production. Surface nanostructures for sensing applications can also be created under the GCIB irradiation. Moreover, GCIB is used in the analytical methods such as secondary ion mass-spectrometry (SIMS) or X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The sputtering phenomenon under GCIB irradiation plays the key role in the mentioned practical applications. The studies of the differential quantities of sputtering are important both for development of practical methods and for the fundamental understanding of cluster-surface interaction mechanisms. Particularly, GCIB is well-known for the so-called “lateral” sputtering with the maximum of the angular distribution of sputtered atoms at 50-70 degrees from the surface normal.

In this work the angular and energy distributions of atoms sputtered from Cu, Mo and W surfaces by Ar, Kr and Xe cluster ions are studied both experimentally and with MD simulations. It was experimentally found that the angular distributions can differ from the “lateral” shape by the increased yield in the direction of surface normal. The strong angular distribution dependence on the E/n value has been found by the MD simulations in the range between several tens of eV and 1 keV per cluster atom. This dependence is explained by the difference in the sputtering mechanisms at low and high E/n. The energy distributions were calculated with the MD simulations. The applicability of the thermal spike model to the GCIB sputtering is discussed.

Keywords: gas cluster ion beam; sputtering; molecular dynamics.

Введение

Газовые кластерные ионы в последние десятилетия стали широко используемым инструментом в задачах обработки

поверхности твёрдого тела, а также в различных аналитических методиках. Основным явлением, обуславливающим эти практические применения, является распыление.

Изучение дифференциальных характеристик распыления, таких как угловые и энергетические распределения распылённых атомов, важно как для понимания механизмов распыления, так и в практическом плане. Отличительной особенностью облучения газовыми кластерными ионами является т.н. «латеральное» распыление (1,2), то есть угловые распределения распыленных атомов с максимумом при больших углах (50-70 градусов) от нормали к поверхности мишени.

Другой дифференциальной характеристикой распыления является энергетическое распределение распылённых атомов. Для случая распыления атомарными ионами, эти распределения хорошо изучены для различных механизмов распыления (3,4).

В данной работе представлены результаты экспериментального измерения угловых распределений меди и вольфрама пучком газовых кластерных ионов аргона, криптона и ксенона. Для объяснения полученных зависимостей было проведено компьютерное моделирование распыления методом молекулярной динамики (МД). Также с помощью МД моделирования был проведён расчёт энергетических распределений атомов, распылённых газовыми кластерными ионами.

Основная часть

Измерения угловых распределения атомов меди и вольфрама проводились с помощью коллекторной методики. Показано, что в случае распыления поверхности меди пучков кластерных ионов аргона с энергией 10 кэВ угловое распределение распыленных атомов имеет «латеральный вид» с максимумом при угле эмиссии около 70 градусов. Однако, угловые распределения в случае медной мишени, имеют значения сравнимые с латеральными максимумом в направлении нормали к поверхности мишени. Аналогичный результат получен для распыления вольфрама кластерными ионами аргона и криптона. В случае распыления вольфрама кластерными ионами ксенона наблюдается максимум в направлении нормали к поверхности мишени, что совпадает с результатами работы (5).

С помощью МД моделирования распыления поверхности меди, молибдена и вольфрама кластерами аргона, криптона и ксенона была выявлена сильная зависимость угловых распределений распылённого материала от средней энергии на один атом кластера E/n в диапазоне от 10 эВ до 1 кэВ. При высоких значениях E/n максимум углового распределения наблюдается в направлении нормали к поверхности мишени. При малых значениях E/n наблюдается латеральное угловое распределение. При этом показано, что в диапазоне больших и малых E/n различается механизм распыления. Также была продемонстрирована сильная зависимость коэффициентов распыления величины E/n. Комбинация этих двух величин и формирует итоговое угловое распределение при распылении кластерным пучком без масс-сепарации.

С помощью МД моделирования было продемонстрировано формирование нанорельефа поверхности мишени в процессе кластерного облучения, а также влияние этого рельефа на угловые распределения распылённых атомов.

Помимо этого, на основе МД расчётов показано, что более тяжёлые кластеры криптона и ксенона передают атомам меди и молибдена больше энергии, чем более лёгкие кластеры аргона. Проективные пробеги атомов кластера криптона и ксенона в медной и молибденовой мишенях выше, чем для атомов кластера аргона. Дифференциальное сечение рассеяния атомов кластера на атомах мишени определяет интенсивность столкновений атомов кластера друг с другом. Различия в переданной энергии исчезают при больших значениях E/n, когда большинство атомов кластера может независимо двигаться в

мишени после разрушения кластера, а также при малых значениях E/n, когда атомы кластера не проникают в мишень. В результате столкновения с поверхностью мишени кластер термализуется. Степень термализации определяется интенсивностью столкновений атомов кластера друг с другом.

С помощью МД моделирования были также рассчитаны энергетические распределения атомов меди и молибдена, распылённых кластерами аргона с E/n в диапазоне от 10 до 100 эВ/атом. Показано, что энергетические распределения атомов, распылённых газовыми кластерными ионами в данном диапазоне E/n, могут быть описаны уравнением теории тепловых пиков Зигмунда-Клауссена. Температура ядра теплового пика линейно растёт с увеличением энергии на один атом кластера в диапазоне от 10 до 100 эВ/атом. Также было показано, что нанорельеф поверхности, формирующийся в процессе облучения пучком газовых кластерных ионов, приводит к увеличению эмиссии атомов низких энергий при малых углах по сравнению с распылением с идеальной поверхности.

Заключение

В работе были экспериментально измерены угловые и энергетические распределения атомов, распылённых с поверхности меди, молибдена и вольфрама пучком кластерных ионов аргона, криптона и ксенона. Показано, что форма угловых распределений может отличаться от «латеральной». С помощью МД моделирования были исследованы механизмы распыления при различных значениях E/n, а также влияние нанорельефа поверхности на угловые распределения распылённых атомов.

Показаны зависимости проективных пробегов атомов кластера в мишени, доли энергии кластера, переданной мишени, а также степени термализации кластера в результате столкновения от соотношения масс атомов кластера и мишени. Основными механизмами, определяющими эти зависимости, являются эффект «расчистки пути» и эффект атомных столкновений между атомами кластера.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, соглашение № 075-15-2021-1353.

Библиографические ссылки

1. Toyoda N., Kitani H., Hagiwara N., Aoki T., Matsuo J., Yamada I. Angular distributions of the particles sputtered with Ar cluster ions. *Mater. Chem. Phys*. 1998; 54 (1-3): 262.
2. Insepov Z., Yamada I. Molecular dynamics simulation of cluster ion bombardment of solid surfaces. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. 1995; 99(1-4): 248.
3. Behrisch R., Wittmaack K., editors. Sputtering by Particle Bombardment III. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1991.
4. Sigmund P., Claussen C. Sputtering from elastic-collision spikes in heavy-ion-bombarded metals. *J Appl. Phys*. 1981; 52 (2): 990.
5. Chernysh V.S., Ieshkin A.E., Ermakov Y.A. The new mechanism of sputtering with cluster ion beams. *Appl. Surf. Sci*. 2015; 326: 285.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ИОННО-ПЛАЗМЕННОМ АЗОТИРОВАНИИ СПЛАВОВ ТИТАНА

В.В. Поплавский[1)], И.Л. Поболь[2)], А.Н. Дробов[2)]
[1)]*Белорусский государственный технологический университет,*
ул. Свердлова 13а, Минск 220006, Беларусь, vasily.poplav@tut.by
[2)]*Физико-технический институт НАН Беларуси,*
ул. Купревича 10, Минск 220141, Беларусь, pobol@phti.by, drobovandrey@yandex.by

Исследованы особенности формирования фаз при ионно-плазменной обработке поверхности сплавов титана ВТ1-0 и ОТ4-1 в азотсодержащей среде состава 10 % N_2 + 90 % Ar в зависимости от температуры и длительности процесса обработки. Установлено, что в начале процесса (1–4 ч) и при не очень высоких температурах (<700 °С) преобладает взаимодействие с титаном кислорода, входящего в состав оксидной пленки на поверхности сплавов, с образованием оксидных фаз Ti_6O и Ti_3O. При увеличении температуры (>700 °С) и длительности процесса до 5-7 ч обнаруживаются фазы нитридов Ti_2N и TiN.

Ключевые слова: сплавы титана; ионно-плазменное азотирование; температура процесса; длительность процесса; оксиды титана; нитриды титана.

INVESTIGATION OF PHASE FORMATION PROCESSES DURING ION-PLASMA NITRIDING OF TITANIUM ALLOYS

Vasily Poplavsky[1)], Igor Pobol[2)], Andrey Drobov[2)]
[1)]*Belarusian State Technological University,*
13a Sverdlova Str., 220006 Minsk, Belarus vasily.poplav@tut.by
[2)]*Physical-Technical Institute of NAS of Belarus,*
10 Kuprevicha Str., 220141 Minsk, Belarus, pobol@phti.by, drobovandrey@yandex.by

The features of phase formation during ion-plasma surface treatment of titanium alloys VT1-0 and OT4-1 in a nitrogen-containing medium of 10% N_2 + 90% Ar composition depending on the temperature and duration of the treatment process are investigated. It was found that at the beginning of the process (1–4 hours) and at not very high temperatures (<700 °C), the interaction with titanium of oxygen, which is part of the oxide film on the surface of the alloys, prevails with the formation of Ti_6O and Ti_3O oxide phases. With an increase in temperature (>700 °C) and the duration of the process up to 5–7 hours, the phases of Ti_2N and TiN nitrides are detected.

Keywords: titanium alloys; ion-plasma nitriding; process temperature; process duration; titanium oxides; titanium nitrides.

Введение

Сплавы титана из-за уникального набора их полезных свойств широко используются при изготовлении различных деталей и конструкций в авиакосмической и во многих других отраслях. Титан относится к так называемым вентильным металлам, на поверхности которых в атмосфере воздуха образуется оксидная пленка толщиной ~10 нм, защищающая металл от коррозии в воздушной среде и в слабоагрессивных средах. Контакт между металлом и оксидной пленкой обладает односторонней проводимостью. Этими же свойствами обладают и сплавы титана [1].

Основное назначение азотирования титановых сплавов – формирование на поверхности нитридных слоев, обладающих набором требуемых эксплуатационных свойств. Азотирование титана можно осуществить при температурах примерно от 620 °С до 1100 °С. Нижняя граница этого диапазона определяется скоростью диффузии азота, необходимой для получения слоев технически полезной толщины. Верхний диапазон ограничен фазовыми превращениями в титановых сплавах и ростом зерен. При температурах до 882.5 °С устойчива низкотемпературная α-модификация титана

с гексагональной плотноупакованной решеткой (a = 0.29503 нм, c = 0.46831 нм). При более высоких температурах, вплоть до температуры плавления 1668 °С, существует высокотемпературная β-модификация с объемно-центрированной кубической решеткой (a = 0.3282 нм) [1-3].

Цель данной работы: исследование особенностей формирования фаз при ионно-плазменной обработке поверхности сплавов титана в азотсодержащей среде в зависимости от температуры и длительности процесса обработки.

Методика эксперимента

Ионно-плазменной обработке подвергались сплавы титана ВТ1-0 и ОТ4-1. Сплав ВТ1-0 не содержит в своем составе легирующие элементы, только незначительное количество примесей, структура сплава представлена α-фазой. Сплав ОТ4-1 в качестве легирующих элементов содержит алюминий и марганец и относится к псевдо-α-сплавам, структура которых представлена в основном α-фазой и небольшим количеством β-фазы.

Ионно-плазменную обработку поверхности образцов проводили в среде состава 10 % N_2 + 90 % Ar. Давление газа в рабочей камере составляло 160 Па; напряжение, поддерживающее тлеющий разряд – 400 В [4]. Значительное содержание аргона в составе рабочей среды способствует удалению вследствие ионного распыления оксидной пленки с поверхности сплавов в процессе ионно-плазменного азотирования [5].

Проведены систематические исследования особенностей формирования фаз при ионно-плазменной обработке сплавов при различных температурах в интервале от 650 °С до 900 °С в течение 5 ч (сплав ВТ1-0) и при T = 850 °С и различной (от одного до семи часов) длительности процесса (сплав ОТ14-1). Разогрев образцов осуществляли в атмосфере аргона [4].

Анализ микроструктуры и элементного состава формируемых слоев проведен методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа с применением микроскопа LEO 1455 VP в сочетании со спектрометром AZtec Energy Advanced X-Max80 (БГУ). Рентгенофазовый анализ слоев производился с использованием дифрактометров ДРОН-3 и D8 Advance Bruker AXS.

Результаты и их обсуждение

Электронно-микроскопические исследования показали, что морфология поверхности сплавов со слоями, сформированными в процессе ионно-плазменной обработки, имеет регулярную глобулярную структуру с размерами зерен ~2-5 мкм (рис. 1).

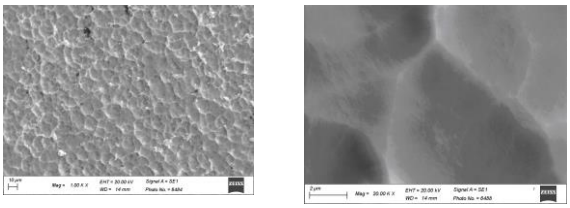


Рис. 1. Изображения поверхности образца сплава ВТ1-0 со слоем, полученным в процессе ионно-плазменной обработки при T = 830 °С в течение 5 ч

По данным энергодисперсионного анализа в состав азотированного слоя входят титан, азот, кислород, а также углерод, аргон и алюминий. Содержание титана и азота близко к стехиометрическому составу TiN (рис. 2).

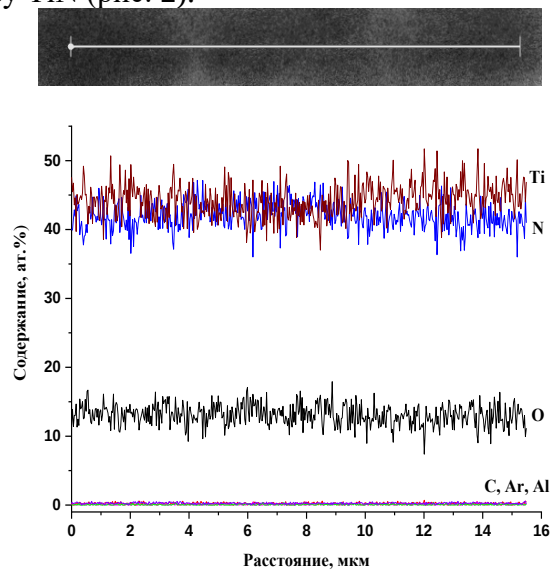


Рис. 2. Распределение элементов вдоль линии сканирования в поверхностном слое образца сплава ВТ1-0, сформированном в процессе ионно-плазменной обработки при температуре 830 °С в течение 5 ч

Рентгенофазовый анализ показывает, что в поверхностном слое сплава ВТ1-0 при невысоких температурах (примерно до 700 °С) формируются преимущественно оксидные фазы Ti_6O, Ti_3O. При повышении температуры (>700 °С) преобладает процесс образования нитридных фаз Ti_2N, TiN.

При исследовании серии образцов сплава ОТ4-1 со слоями, полученными при ионно-плазменной обработке различной продолжительности при 850 °С, установлено, что обработка поверхности в течение уже 1 ч приводит к существенному изменению фазового состава. Фаза титана в составе исследуемого слоя не обнаруживается, в то время как в исходном образце регистрируется только α-титан. Основу слоя составляет оксид титана Ti_6O и карбонитрид состава Ti_2CN. При обработке в течение 3 и 5 ч преобладает образование оксидных фаз Ti_6O и Ti_3O, и только при увеличении длительности процесса до 7 ч появляется фаза нитрида титана TiN (рис. 3).

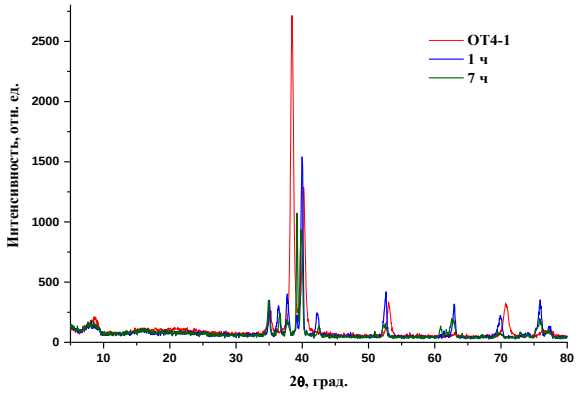


Рис. 3. Дифрактограммы исходного образца сплава ОТ4-1 и образцов с поверхностными слоями, полученными в процессе ионно-плазменной обработки при T = 850 °С в течение 1 ч и 7 ч

Заключение

Установлены особенности формирования фаз при ионно-плазменном азотировании в среде состава 10 % N_2 + 90 % Ar поверхности сплавов титана при различных температурах и длительностях процесса. В начале процесса (1-4 ч) и при не очень высоких температурах (<700 °С) преобладает взаимодействие с титаном кислорода с образованием оксидных фаз Ti_6O и Ti_3O, и только при увеличении температуры (>700 °С) и длительности процесса до 5-7 ч обнаруживаются фазы нитридов Ti_2N и TiN.

Такие особенности изменения фазового состава слоев, формируемых на поверхности сплавов титана в процессе ионно-плазменной обработки в азотсодержащей среде, обусловлены свойствами титана и наличием на поверхности оксидной пленки. При обработке в среде, содержащей значительное количество аргона, интенсивного образования на поверхности оксидной пленки, препятствующей процессу азотирования, скорее всего, нет. Однако имеющийся в составе исходной пленки кислород вступает во взаимодействие с атомами титана и при не очень высокой температуре и начальных стадиях взаимодействия плазмы с подложкой образуются преимущественно оксиды титана. При увеличении температуры обработки, а также длительности процесса, начинают формироваться нитриды титана.

Библиографические ссылки

1. Spies H.-J. Surface Engineering of Aluminium and Titanium Alloys: An Overview *Surface Engineering* 2010; 26(2): 126-134.
2. Roliński E. Nitriding of Titanium Alloys. In: Heat Treating of Nonferrous Alloys. ASM Handbook (4E); 2016: Ed.: G.E. Totten, D.S. MacKenzie. ASM International: 604-621.
3. Peters M., Hemptenmacher J., Kumpfert J., Leyens C. Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys. In: Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications; Ed.: C. Leyens, M. Peters. 2003; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim: 21-53.
4. Дробов А.Н., Босяков М.Н., Поболь И.Л. Влияние ионно-плазменного азотирования на износостойкость и характер изменения шероховатости поверхности сплавов ВТ1-0, ВТ6 и ОТ4-1 *Литье и металлургия* 2022; 2: 76-83.
5. Ranjan A.R., Allain J.P., Hendrics M.R. Absolute Sputtering Yield of Ti/TiN by Ar^+/N^+ at 400-700 eV *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2001; 19(3): 1004-1007.

КОМПАКТНАЯ МОДЕЛЬ КРЕМНИЕВОГО МИКРОСТРИПОВОГО ДЕТЕКТОРА

П.С. Рощенко, В.С. Волчёк, Ю.П. Снитовский, И.Ю. Ловшенко
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, Минск 220013, Беларусь, lovshenko@bsuir.by

Проведено компьютерное моделирование электрических характеристик кремниевого микростripового детектора, описываемого разработанной моделью в программном комплексе компании Cadence.

Ключевые слова: кремниевый микростриповый детектор; компьютерное моделирование; компактная модель; тяжелая заряженная частица.

A COMPACT MODEL OF A SILICON MICROSTRIP DETECTOR

Polina Roshchenko, Vladislav Volchek, Yuri Snitovsky, Ivan Lovshenko
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics 6 P. Brovki Str., 220013 Minsk, Belarus, lovshenko@bsuir.by

A computer simulation of the electrical characteristics of a silicon microstrip detector described by the developed model in the Cadence software package has been carried out.

Keywords: silicon microstrip detector; computer modelling; compact model; heavy charged particle.

Введение

Для точной фиксации пространственных координат траектории тяжелой заряженной частицы (ТЗЧ) применяются кремниевые микростриповые детекторы (КМД), представляющие собой пластины кристаллического полупроводникового материала, на одну или обе поверхности которых наносятся тонкие электроды (стриповые контакты (СК)) [1]. В отличие от односторонних (ОКМД), позволяющих определить пространственные координаты траектории частицы в одном измерении, двухсторонние КМД (ДКМД) обеспечивают двухмерную фиксацию траектории пролета частицы [2, 3].

Применение языка описания аппаратуры Verilog-A позволяет разработчикам аналоговых систем и интегральных микросхем (ИМС) создавать и использовать модули, которые описывают высокоуровневые системы и компоненты. Поведение каждого модуля можно описать математически с точки зрения его разъемов и внешних параметров, применяемых к модулю. Структура каждого компонента может быть описана в терминах взаимосвязанных подкомпонентов [4].

Параметры модели

Модель КМД (рис. 1) описывает электрические характеристики с использованием трех (для ОКМД) или шести (ДКМД) источников тока. Омическое сопротивление областей СК и подложки задается резисторами RS11, RS12, RS13, RS21, RS22, RS23 и RSUB (рис. 2).

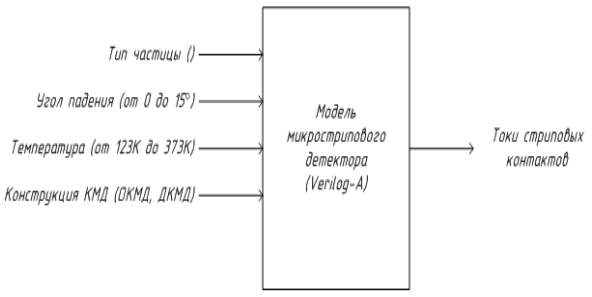


Рис. 1. Входные и выходные параметры модели КМД

Модель реализована на языке описания аппаратуры Verilog-A и включает в себя выражения, задающих ток СК, и дополнительный блок определения поправочных коэффициентов параметров наиболее подверженных изменениям при воздействии ТЗЧ.

Модель включает большое количество параметров, которые могут быть разбиты на группы: параметры геометрии (необхо-

димы для создания параметризованной ячейки и разработки топологических решений), основные параметры, параметры для учета воздействия ТЗЧ.

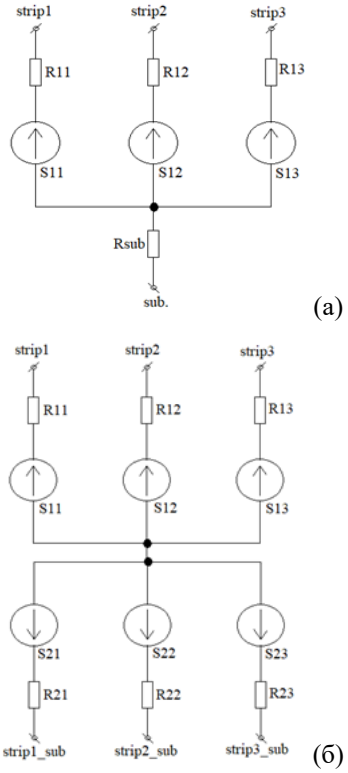


Рис. 2. Эквивалентные схемы: а – ОКМД; б – ДКМД

К параметрам геометрии могут быть отнесены размеры подложки, толщины слоев, размеры СК.

К основным параметрам относятся:

– тип конструктивного решения (параметр может принимать значение 1 или 2 и служит для выбора типа приборной структуры: 1 – ОКМД, 2 – ДКМД);

– параметры каждого из источников тока (к параметру добавляется индексы в виде S_{XY}, где X – указывает на сторону размещения контакта, Y – порядковый номер контакта), соответствующие температуре 273 К, частице $^{15}N^{+4}$, нормальному углу падения: ток утечки *Ileak* (А); время *t*0, соответствующее моменту воздействия ТЗЧ, (нс); приращение времени, обусловленное распространением сгенерированных носителей заряда в структуре, *deltat* (нс); *sigma* (б.р.в.); максимальное значение пикового тока *Imax* (А); коэффициенты *M*1, *M*2, *N*1, *N*2 выражений, описывающих снижение количества носителей заряда с течением времени в первый момент после воздействия ТЗЧ и через время 10·*t*0;

– значения паразитных сопротивлений RS_{XY} и *RSUB*.

К параметрам для учета воздействия ТЗЧ относятся тип частицы *nuclide* (параметр может принимать значение от 0 до 3 и служит для выбора типа воздействующих частиц: 0 – воздействие отсутствует, 1 – $^{15}N^{+4}$, 2 – $^{56}Fe^{+15}$, 3 – $^{131}Xe^{+35}$), угол падения частицы *lambda* (задает угол к нормали к поверхности КМД).

Кроме перечисленных параметров в разработанной модели применяются константы (такие как, константа Больцмана, электронный заряд, вакуумная диэлектрическая проницаемость, номинальная температура) и переменные (применяются как промежуточные значения во время моделирования или в качестве конечных переменных в конце моделирования).

Для учета влияния воздействия ТЗЧ на электрические характеристики КМД в модель введены дополнительные группы переменных:

– суперпозиция влияния угла падения ТЗЧ, типа частицы и температуры на параметры модели для всех источников тока;

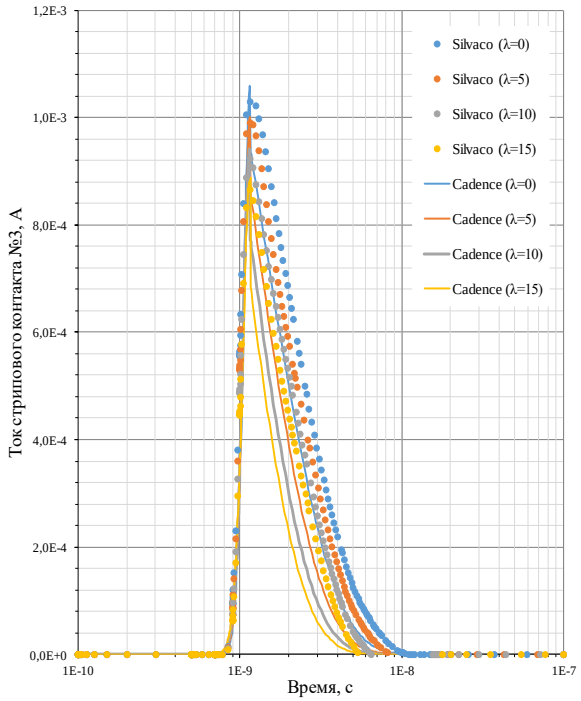
– коэффициент изменения параметра, зависящий от величины угла падения;

– коэффициент изменения параметра, зависящий от типа частицы;

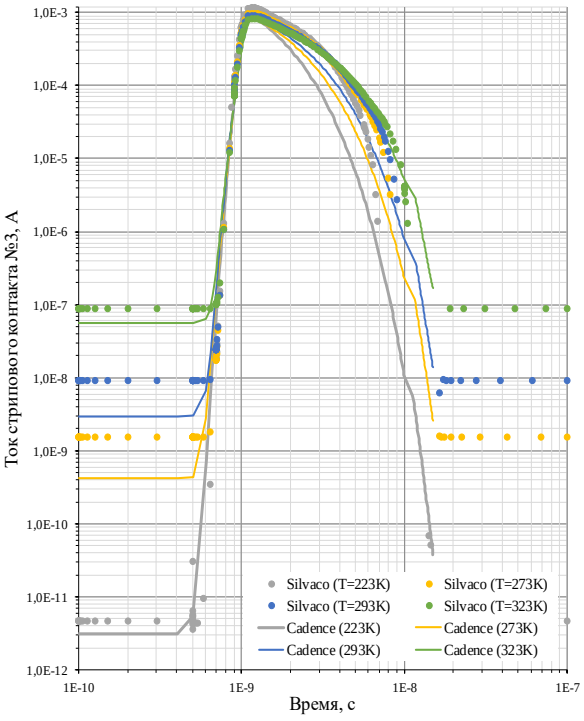
– коэффициент изменения параметра, зависящий от температуры.

Коэффициенты изменения параметров рассчитываются по аппроксимационным зависимостям, получаемым при анализе результатов компьютерного моделирования (или натурного эксперимента) приборных структур КМД, подверженным влиянию ТЗЧ. Полученные выражения достаточно точно описывают зависимость коэффициентов.

Проведено моделирование электрических характеристик КМД, описываемого



(а)



(б)

Рис. 3. Зависимости токов СК от времени, рассчитанные в Silvaco и Cadence ($^{15}N^{+4}$, T = 273 К): а – изменение угла падения ТЗЧ; б – изменение температуры

разработанной моделью, в программном комплексе компании Cadence. Для тестирования разработанной модели проведено сравнение результатов моделирования эксплуатационных характеристик ОКМД при воздействии $^{15}N^{+4}$ в программных пакетах компаний Silvaco и Cadence (рис. 3).

Заключение

Разработана и реализована на языке описания аппаратуры Verilog-A компактная модель приборной структуры КМД, учитывающая изменение эксплуатационных характеристик в результате воздействия отдельной заряженной частицы. Показано, что разработанная модель несколько занижает токи утечки и величину тока СК через время t = 2 нс после фиксации частицы для рассматриваемых температур (от 223 К до 323 К). Данные особенности объясняются приоритетом при определении параметров модели в сторону совпадения результатов в момент воздействия частицы (максимальный пиковый ток), а также линейной аппроксимацией для большинства коэффициентов. Таким образом, для улучшения результатов необходимо проведение дополнительных расчетов и внесение корректировки в функции зависимости коэффициентов от угла падения частицы и температуры.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта БРФФИ (№ Т21М-121).

Библиографические ссылки

1. Родионов Ю.А. Микроэлектронные датчики и сенсорные устройства. Минск: БГУИР; 2019. 300 с.
2. Перевертайло В.Л. Разработка и характеристики кремниевых координатно-чувствительных детекторов для физики высоких энергий и ядерной физики. *Ядерная физика и энергетика* 2008; 1(23): 88-95.
3. Перевертайло В.Л. Интегральные двухсторонние кремниевые микростриповые детекторы. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре* 2011; 5: 17-24.
4. Cadence Verilog-A Language Reference; version 6.1; 2006; Verilog-A [Электронный ресурс].

РЕЗОНАНСНОЕ РАССЕЯНИЕ ПРИ ДВУХФОТОННОМ ВОЗБУЖДЕНИИ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ A_2B_6 СО СТРУКТУРОЙ ВЮРТЦИТА

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

Рассмотрено резонансное гиперкомбинационное рассеяние света в гексагональных полупроводниках A_2B_6. Исследовано влияние возможных дипольных переходов на более глубокую валентную зону на частотную зависимость сечения рассеяния для CdSe и ZnO.

Ключевые слова: гиперкомбинационное рассеяние; полупроводник; экситон.

RESONANT SCATTERING UNDER TWO-PHOTON EXCITATION IN A_2B_6 SEMICONDUCTORS WITH THE WURTZITE STRUCTURE

Ludmila Semenova
Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences,
38 Vavilov Str., 119991 Moscow, Russia, sl@kapella.gpi.ru

The paper deals with resonant hyper-Raman scattering of light by LO phonons in A_2B_6 semiconductors with the wurtzite structure. The scattering process involving two-photon transitions to B and C excitons of the *s*-type was considered taking into account possible dipole transitions to the deeper valence band. Their influence on the frequency dependence of the scattering cross section was investigated for CdSe and ZnO.

Keywords: hyper-Raman scattering; semiconductor; exciton.

Введение

Спектроскопия гиперкомбинационного рассеяния (ГКР) при двухфотонном возбуждении вблизи края поглощения полупроводника позволяет получать информацию не только о колебательной системе, но и электронной. В этом случае основной вклад в ГКР вносит процесс рассеяния, который в рамках экситонной модели можно описать как двухфотонный переход в экситонное состояние, образованное электроном с нижней зоны проводимости и дыркой с верхней валентной зоны, с последующим непрямым переходом в основное состояние. Но двухфотонный дипольный переход происходит через промежуточные состояния, которые таким образом могут оказать влияние на частотную зависимость сечения рассеяния.

Резонансное ГКР на продольных оптических (LO) фононах в полупроводниках со структурой вюртцита для геометрии рассеяния *y(xxz)x* рассматривалось в работе [1] с учетом смешивания *p*-подобных и *d*-подобных состояний, т.е. состояний, преобразующихся по неприводимым представлениям группы симметрии Γ_5 и Γ_6, в подзоне A и нижележащей валентной зоне v' симметрии Γ_9 [2,3]. В этом случае процесс ГКР обусловлен внутризонным фрелиховским экситон-фононным взаимодействием и включает двухфотонные дипольные переходы в B и C экситоны *s*-типа, которые при наличии смешивания *p*- и *d*-подобных состояний могут происходить через промежуточные *s*-экситонные состояния, образованные электронами с нижней зоны проводимости *c* и дырками с более глубокой валентной зоны v' (Γ_9) [1]. На примере кристалла CdS было показано, что в некоторых случаях учет переходов в зону v' может привести к дополнительной особенности на частотной зависимости сечения ГКР [1].

В представленной работе аналогичный процесс ГКР рассматривается для полупроводников ZnO и CdSe, которые по своим характеристикам отличаются от CdS.

Результаты и их обсуждение

В рассматриваемом случае сечение рассеяния можно представить как $d\sigma/d\Omega \propto |B_B + B_C|^2$, где B_B и B_C – вклады процессов ГКР, включающих двухфотонные переходы в B и C экситоны [1]. Допуская смешивание *p*- и *d*-подобных состояний и учитывая приближения, используемые в работе [1], можно записать B_B и B_C в следующем виде: $B_B = B_{c\prime} - DB_{v\prime}$ и $B_C = C_{c\prime} + DC_{v\prime}$, где $B_{c\prime}$ ($B_{v\prime}$) и $C_{c\prime}$ ($C_{v\prime}$) связаны с переходами на вышележащую зону проводимости c' (на более глубокую валентную зону v').

Параметр *D*, введенный в работе [1], зависит от волновых функций валентной зоны и матричных элементов межзонных дипольных переходов и в общем случае неизвестен. Поэтому в представленной работе были выполнены расчеты частотных зависимостей сечения резонансного ГКР света на LO фононах в ZnO и CdSe для различных значений *D*.

На рис. 1(*a*) показано сечение ГКР в CdSe в зависимости от удвоенной энергии фотонов возбуждающего излучения $2\hbar\omega_L$. В расчетах использовались следующие параметры кристалла: ширина запрещенной зоны для B и C подзон $E_{cv}^B = 1.8571$ эВ и $E_{cv}^C = 2.272$ эВ, соответствующие экситонные энергии связи $R_B = R_C = 0.0161$ эВ [4], энергия LO фонона $\hbar\omega_{LO} = 0.027$ эВ [5], эффективные массы электрона и дырки $m_e = 0.116m$ [6], $m_B^{\perp} = 0.72m$, $m_B^{||} = 0.38m$, $m_C^{\perp} = 0.57m$, $m_C^{||} = 0.52m$ [7], $E_{c\prime v} = 7.4$ эВ [8], $\Gamma_B = 0.006$ эВ и $\Gamma_C = 0.082$ эВ [4], где Γ – полуширина соответствующего дискретного экситонного уровня. Для экситонных состояний сплошного спектра учитывались $\widetilde{\Gamma}_B = R_B$ и $\widetilde{\Gamma}_C = \Gamma_C$. Предполагалось, что расщепление между подзоной C и нижележащей валентной зоной v' составляет 0.6 эВ [8]. Коэффициент $q_7^2 \sim 0.499$, определяющий часть волновых функций u_1, преобразующихся по неприводимому представлению Γ_1, в подзоне B, был определен с учетом сил осцилляторов переходов в 1s экситонные состояния B и C серий, данных в работе [4].

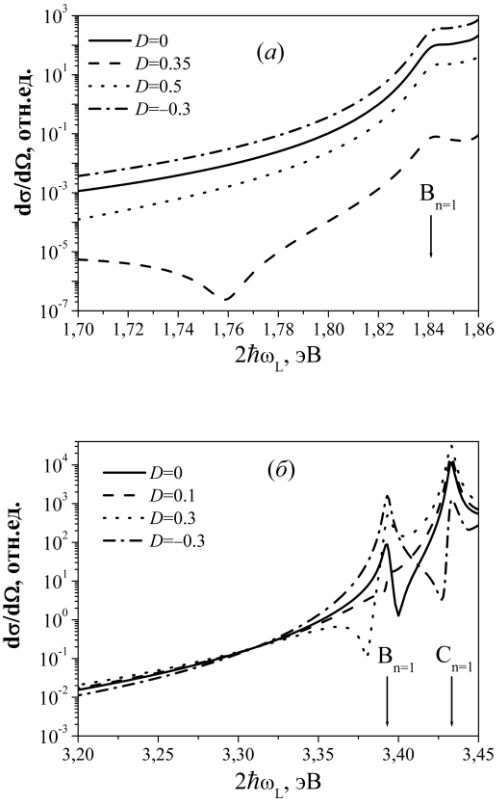


Рис. 1. Сечение резонансного ГКР света на LO фононах в CdSe (*a*) и ZnO (*б*) в зависимости от удвоенной энергии фотонов возбуждающего излучения, вычисленное для различных величин *D*. Стрелками показано положение уровней энергии, соответствующих 1s экситонным состояниям B ($B_{n=1}$) и C ($C_{n=1}$) серий

Если *D*=0, т.е. переходы на более глубокую валентную зону отсутствуют, в CdSe основной вклад ГКР определяется B экситонами (B_B), и при *D*<0 он увеличивается. Если *D*>0, то, как видно из рис. 1(*a*), при некотором значении *D* (*D*=0.35) сечение рассеяния оказывается значительно меньше чем в случае *D*=0.

Также была рассчитана частотная зависимость сечения ГКР для кристалла ZnO.

При этом учитывались следующие параметры кристалла: $E_{cv}^{B} = 3.4434$ эВ, $E_{cv}^{C} = 3.4817$ эВ, $R_B = 0.0504$ эВ, $R_C = 0.0489$ эВ [9], $\hbar\omega_{LO} = 0.0728$ эВ [10], $E_{cv} = 16.51$ эВ, $E_{vv'} = 1.52$ эВ [8], $m_e^{\perp} = 0.21m$, $m_e^{||} = 0.23m$, $m_B^{\perp} = 0.55m$, $m_B^{||} = 3.03m$, $m_C^{\perp} = 1.12m$, $m_C^{||} = 0.27m$ [10]. Коэффициент $q_7^2 \sim 0.13$ был определен ранее [11] из измеренных в работе [12] сил осцилляторов. Расчеты были выполнены для полуширин дискретных состояний $\Gamma = 0.002$эВ и состояний сплошного спектра $\widetilde{\Gamma} = 0.01$эВ. Результаты представлены на рис. 1(б). Как видно из рисунка, поведение частотной зависимости сечения рассеяния меняется при различных значениях *D*.

Если переходы на более глубокую валентную зону *v'* не учитываются (*D*=0), на частотной зависимости сечения рассеяния виден пик, соответствующий двухфотонному резонансу с 1s экситоном B серии, который при *D*=0.1 почти не заметен. При *D*=0.3 поведение сечения рассеяния изменяется при приближении к двухфотонному резонансу с экситонным уровнем $B_{n=1}$.

Заключение

Теоретически исследован процесс резонансного ГКР света на LO фононах в полупроводниках CdSe и ZnO со структурой вюртцита с учетом возможных дипольных переходов на более глубокую валентную зону. Показано, что учет этих переходов может в некоторых случаях оказывать заметное влияние на частотную зависимость сечения рассеяния.

Библиографические ссылки

1. Semenova L.E. Resonant hyper-Raman scattering of light by LO phonons in wurtzite semiconductors. *Laser Phys.* 2022; 32(8): 084004.
2. Gutsche E., Jahne E. Spin-orbit splitting of the valence band of wurtzite type crystals. *Phys. Status Solidi* 1967; 19(2): 823-832.
3. Lew Yan Voon L.C., Willatzen M., Cardona M., Christensen N.E. Terms linear in *k* in the band structure of wurtzite-type semiconductors. *Phys. Rev. B* 1996; 53(16): 10703-10714.
4. Соболев В.В. Зоны и экситоны соединений группы $A^{II}B^{VI}$. Кишинев: Штиинца; 1980. 256 с.
5. Физические величины: Справочник. Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. Москва: Энергоатомиздат; 1991. 1232 с.
6. Капустина А.Б., Петров Б.В., Родина А.В., Сейсян Р.П. Магнитопоглощение гексагональных кристаллов CdSe в сильных и слабых полях: квазикубическое приближение. *Физика твердого тела* 2000; 42(7): 1207-1217.
7. Horley P.P., Gorley V.V., Gorley P.M., Gonzalez-Hernandez J., Vorobiev Yu.V. On correlation of CdS and CdSe valence band parameters. *Thin Solid Films* 2005; 480-481: 373-376.
8. Kobayashi A., Sankey O.F., Volz S.M., Dow J.D. Semiempirical tight-binding band structures of wurtzite semiconductors: AIN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO. *Phys. Rev. B* 1983; 28(2): 935-945.
9. Mang A., Reimann K., Rubenacke St. Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure. *Solid State Commun*. 1995; 94(4): 251-254.
10. Hanada T. Basic properties of ZnO, GaN, and related materials. In: Yao T., Hong SK (eds) Oxide and Nitride Semiconductors. Advances in Materials Research, vol. 12, Springer, Berlin, Heidelberg, 2009. P. 1-19.
11. Семенова Л.Е. Резонансное рассеяние света на LO-фононах при двухфотонном возбуждении вблизи экситонных уровней $A_{n=2}$ и $B_{n=2}$. В кн.: Углов В.В., редактор. Материалы 14-й Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом». (21-24 сентября 2021 года), г. Минск. Минск: БГУ, 2021. С. 86-89.
12. Gil B. Oscillator strengths of A, B, and C excitons in ZnO films. *Phys. Rev. B* 2001; 60(20): 201310.

АНАЛИЗ ДИНАМИКИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Е.М. Толстопятов, Л.Ф. Иванов, П.Н. Гракович, Л.А. Калинин
Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси,
ул. Кирова 32а, Гомель 246050, Беларусь, etolstopy@mail.ru

Выполнен анализ динамики абляции полиметилметакрилата непрерывным излучением CO_2 лазера мощностью 40 Вт. С использованием силоизмерительного устройства регистрировался комплексный параметр абляции, включающий изменение веса мишени и противоположно направленную реактивную силу отдачи абляционного потока. Начальная стадия абляции, протекающая с практически плоской поверхности мишени, описана предложенной моделью. Показано, что скорость вылета молекулярных частиц, характеризующая температуру поверхности, в полтора раза превышает линейную скорость абляционного потока, рассчитанную по амплитуде начального выброса и скорости абляции. Сделаны предположения о причинах снижения реактивной силы отдачи по мере увеличения длительности лазерного облучения. Основными факторами влияния на снижение силы отдачи являются: 1) рост кривизны поверхности при образовании и углублении кратера; 2) образование и углубление цилиндрической части кратера; 3) рост внешнего давления газовой среды из-за превышения интенсивности абляционного газообразования над производительностью откачной системы.

Ключевые слова: лазерная абляция; модель абляции; скорость абляции; реактивная сила отдачи; полиметилметакрилат.

DINAMICS ANALYSIS OF LASER ABLATION OF POLYMERS

E.M. Tolstopyatov, L.F. Ivanov, P.N. Grakovich, L.A. Kalinin
V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus,
32a Kirov Str., 246050 Gomel, Belarus, etolstopy@mail.ru

The dynamics of polymethyl methacrylate ablation by a 40-W continuous CO_2 laser beam was analyzed. Using a force-measuring device, a complex ablation parameter was recorded, which includes a change in the target weight and an oppositely directed reactive recoil force of the ablation flow. The initial stage of ablation proceeding from a practically flat target surface is described by the model based on cosine law distribution of the flux density (Lambert-Knudsen distribution). It is shown that the escape velocity of molecular particles, which characterizes the surface temperature and the polymer decomposition mechanism, is one and a half times higher than the linear velocity of the ablation flow, calculated as the maximum reactive recoil force divided by the ablation rate. The ablation function was experimentally determined at laser irradiation of polymethyl methacrylate for 16 seconds. Quantitatively established the decrease in the reactive recoil force with the irradiation time. An assumption is made about the factors of influence on the magnitude of the reactive recoil force. They are: 1) an increase in surface curvature during the formation and deepening of the crater; 2) formation and deepening of the cylindrical part of the crater; 3) an increase in the external pressure of the gaseous medium due to the excess of ablation gas formation intensity over the performance of the evacuation system.

Keywords: laser ablation; ablation model; ablation rate; reactive recoil force; polymethyl methacrylate.

Введение

Лазерная абляция (ЛА) полимеров находит применение в технологиях обработки материалов, нанесения тонкослойных покрытий, литографии и других отраслях. В последнее время появились предложения по использованию ЛА в качестве средств малой тяги для коррекции траекторий и ориентации космических летательных аппаратов, а также частиц “космического мусора” [1-2]. Последнее применение требует тщательного анализа динамики, в частности, малоисследованного процесса ЛА полимеров непрерывным лазерным излучением, что является целью представленной работы.

Объекты и методы исследования

В первой части работы сформулирована модель, описывающая начальную стадию низкоинтенсивной лазерной абляции полимера в вакууме или разреженной среде.

Экспериментальная часть работы выполнена на вакуумной установке ВУП-4, оснащенной CO_2 лазером ЛГН-703 с мощностью непрерывного излучения 40 Вт. Регистрация интегрального параметра «вес мишени+реактивная сила отдачи абляционной струи» выполнялась с использованием силоизмерительного устройства (СУ) с чувствительностью 10 мкН; результаты передавались в компьютер с временной дискретностью 125.5 мс.

В качестве мишени использовался полиметилметакрилат (ПММА), разлагающийся при высоких температурах на мономер метилметакрилат практически со 100-процентным выходом [3].

Результаты и их обсуждение

При низкоинтенсивной абляции в разреженном газе, когда длина свободного пробега молекулярных частиц - продуктов деструкции полимера превышает размеры зоны лазерного облучения, плотность потока частиц $\boldsymbol{I}_{0e}$ с плоской поверхности имеет косинусоидальное распределение по углам к нормали (аналогично закономерности Ламберта) [4]. Это позволяет определить удельную скорость абляции (УСА) на единицу площади поверхности, приняв за основу плотность потока частиц по нормали к поверхности (θ=0) $|\boldsymbol{I}_{0e}(r)| = I_{0e}(r)$

$$I_e(r) = 2\pi I_{0e}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\theta\cos\theta d\theta = \pi I_{0e}(r)$$

Полная скорость абляции Ф со всей плоской зоны лазерного облучения с радиусом R и аксиальной симметрией распределения интенсивности по сечению луча:

$$\Phi = 2\pi^2\int_0^R I_{0e}(r)rdr$$

При однородном распределении интенсивности по радиусу луча:

$$\Phi=\pi^2R^2I_0,$$

а при гауссовском распределении с параметром b:

$$\Phi=(\pi^2/b)\,I_0[1\text{-}\exp(-bR^2)],$$

где I_0 – удельная скорость абляции в центре зоны облучения.

Удельная (на единицу площади) реактивная сила отдачи $\boldsymbol{F}_e$, создаваемая вылетающими продуктами абляции из достаточно малой поверхности, которая может считаться плоской, определяется формулой:

$$\boldsymbol{F}_e = 2\pi v\boldsymbol{n}_e\int_0^{\frac{\pi}{2}}(\boldsymbol{n}_e,\boldsymbol{I}_{\theta e})sin\theta d\theta = -\frac{2\pi}{3}vI_{0e}\boldsymbol{n}_e$$

где v – средняя скорость вылета частиц абляции с поверхности. Скобками обозначено скалярное произведение векторов плотности потока продуктов абляции $\boldsymbol{I}_{\theta e}$ под углом θ к нормали и орта локальной нормали $\boldsymbol{n}_e$.

Реактивная сила отдачи на мишень $\boldsymbol{F}$, создаваемая полным абляционным потоком, определяется интегралом по всей площади облучения, в общем случае с учетом зависимости параметров локальных векторов сил отдачи $\boldsymbol{F}_e$ на единицу площади от положения в облучаемой зоне относительно ее центра. Её модуль:

$$|\boldsymbol{F}| = 2\pi\int_0^R(\boldsymbol{n},\boldsymbol{F}_e)rdr = 2\pi\int_0^R F_e(r)cos[\vartheta(r)]rdr$$

где $\vartheta(r)$ – полярный угол между главным вектором нормали к поверхности в центре зоны облучения и вектором локальной нормали в точке r. Для частного случая абляции с плоской поверхности (ϑ=0) при однородном распределении интенсивности излучения по радиусу $|\boldsymbol{F}| = ⅔(\pi R)^2vI_0$, а при гауссовском распределении

$$|\boldsymbol{F}| = (2\pi^2/3b)vI_0(1\text{-}\exp(-bR^2).$$

В большинстве экспериментов в зависимости от времени абляции регистрируется комплексный параметр, включающий реактивную силу отдачи абляционной струи и интегральную убыль массы мишени. Раздельно эти составляющие выявляются только для одной точки – для конца процесса. Скорость абляции изменяется только в начальный период выхода на ре-

жим (первые 1-1.5 с облучения) и сохраняется практически постоянной до конца процесса. Однако реактивная сила отдачи абляционной струи, как показали эксперименты, по ряду причин по мере облучения изменяется существенно. Поэтому оценка линейной скорости абляционного потока, вносящей вклад в формирование реактивной силы, по этим данным возможна только для конца облучения:

$$V_k \approx F_k/(dM/dt) \approx F_k/\Phi$$

Эта скорость отличается по величине от скорости вылета молекулярных частиц с поверхности, которая равна:

$$V = \frac{3F_{max}}{2\Phi}$$

Знание величины этой скорости важно, поскольку она является одним из параметров, характеризующих температуру поверхности и, следовательно, механизм лазерной деструкции полимера.

Приведенная выше корреляция между скоростью вылета частиц и линейной скоростью абляционного потока справедлива лишь для абляции с плоской поверхности. При абляции с поверхности кратера эффективная линейная скорость потока будет тем ниже, чем больше кривизна его поверхности. Если известна закономерность изменения формы кратера в процессе абляции, то возможна оценка всех параметров процесса, включая реактивную силу отдачи и температуру поверхности кратера.

На рис. 1 приведена зависимость показаний силоизмерительного устройства от времени абляции ПММА.

Процесс абляции начинается с плоской поверхности мишени, поэтому на участке от t=0 до точки максимума А возможна аппроксимация зависимости сложной функцией, учитывающей принципы изложенной выше модели. За крутой подъём кривой на начальном участке 0–А отвечает рост реактивной силы отдачи, происходящий вследствие расширения зоны абляции от центра пятна облучения к периферии.

Далее на участке А–Б зона и скорость абляции практически стабильны, а спад показаний прибора вызван снижением веса

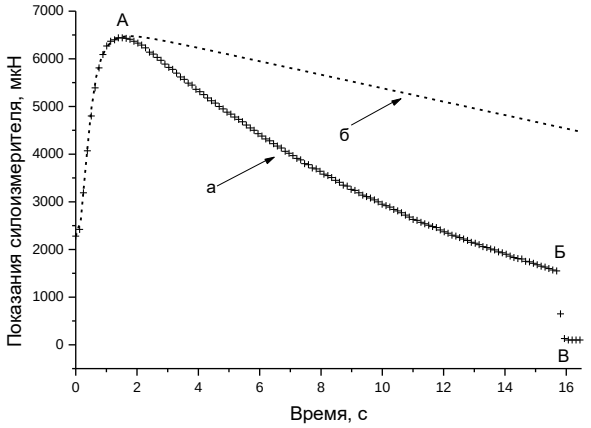


Рис. 1. Зависимость комплексного параметра абляции ПММА непрерывным излучением CO_2 лазера: а – экспериментальная кривая; б – аппроксимация на начальном участке

мишени и падением реактивной силы отдачи абляционного потока. Аппроксимирующая кривая, базирующаяся на постоянстве реактивной силы в этом интервале, описывает только снижение массы мишени с практически постоянной скоростью 14.1 мг/с, а гипотетическая реактивная сила отдачи абляционного потока предполагалась постоянной. Сравнение с экспериментальным графиком показывает, что реальная реактивная сила отдачи уменьшается с ростом времени облучения и в точке В (после выключения лазера) оказывается значительно меньшей, чем в точке А. Величина этой разницы зависит от условий процесса, его длительности и исходного полимера мишени.

Предложены объяснения эффекту снижения реактивной силы отдачи абляционной струи:

образование кратера с кривизной поверхности, растущей по мере его углубления;

рост давления внешней газовой среды, образованной из продуктов абляции, если производительность откачной системы недостаточна;

рост цилиндрической части кратера, что меняет газовые потоки и точки приложения реактивной силы отдачи;

на стадии развитой абляции к поверхностному испарению продуктов деструкции добавляется компонент выброса из

подповерхностного слоя, что изменяет распределение направлений истекающих газов.

Все эти факторы проверены экспериментально и нашли качественное подтверждение.

Заключение

Сформулирована и проанализирована модель низкоинтенсивной абляции полимеров непрерывным лазерным излучением, при котором длина свободного пробега молекулярных частиц-продуктов деструкции полимера превышает размеры зоны облучения. Показано, что скорость вылета частиц с плоской поверхности в полтора раза превышает линейную скорость абляционного потока, определённую как отношение измеренной реактивной силы отдачи к скорости абляции. Модель использована для анализа и оценки параметров начального этапа лазерной абляции полиметилметакрилата, для которого предложена аппроксимация в виде аналитической функции.

Для объяснения снижения реактивной силы отдачи с течением времени облучения предложено три основных фактора, которые качественно подтверждены дополнительными экспериментами.

На основании проведенного анализа возможен выбор режимов лазерного облучения, обеспечивающих заданные параметры реактивной силы отдачи на облучаемый объект.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии 4.2.2, НИР-3.

Библиографические ссылки

1. Urech L., Lippert T. Designed Polymers for Ablation. *Laser Ablation and its Application* 2007; 129: 281-297.
2. Фролов И.А., Аллаяров С.Р., Калинин Л. А., Толстопятов Е.М., Гракович П.Н., Иванов Л.Ф. Исследование импульса отдачи газообразных продуктов ИК-лазерной абляции полистирола и композита полистирола с углеродными нанотрубками, полученных радиационной полимеризацией стирола. *Химия высоких энергий* 2022; 56(6): 445-450.
3. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. Пер. с англ. под ред. С.Р. Рафикова. М.: Мир; 1967. 328 с.
4. Технология тонких пленок (справочник) // Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга: Т.1. М.: Сов. Радио; 1977. 664 с.

ЗАРЯДОВЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ КРЕМНИЙ/ГРАФЕН В КОНТАКТЕ С ПЛАЗМОЙ СТАЦИОНАРНОГО РАЗРЯДА

А.Г. Трафименко, А.В. Кухарев, О.М. Чернаусик, Д.А. Подрябинкин, А.Л. Данилюк
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки 6, Минск 220013, Беларусь, evdokimovichi@gmail.com,
kukharev.av@gmail.com, o.chernausik@bsuir.by, podryabinkin@bsuir.by, danilyuk@bsuir.by

В докладе представлены результаты моделирования зарядовых свойств гетероструктуры кремний/графен в контакте с частично ионизированной плазмой стационарного разряда. Рассмотрено образование тройного заряженного слоя, определяемого барьером Шоттки кремний/графен и ленгмюровским слоем плазмы при отсутствии тока. Проведены расчеты электрохимического потенциала графена и концентрации электронов в нем, а также квантовой емкости в зависимости от работы выхода графена, концентрации доноров в кремнии, концентрации заряженных частиц в плазме, плавающего потенциала плазмы. Показано, что плазма оказывает влияние на электрохимический потенциал графена при условии, что заряд ленгмюровского слоя порядка заряда приповерхностного слоя кремния. Установлены закономерности роста электрохимического потенциала графена и концентрации электронов в нем с увеличением поверхностного потенциала кремния и заряда ленгмюровского слоя плазмы.

Ключевые слова: кремний; графен; гетероструктура; плазма; плавающий потенциал; барьер Шоттки.

CHARGING PROPERTIES OF SILICON/GRAPHENE HETEROSTRUCTURE IN CONTACT WITH STATIONARY DISCHARGE PLASMA

Anton G. Trafimenko, Andrew V. Kukharev, Olga M. Chernausik,
Denis A. Podryabinkin, Alexander L. Danilyuk
Belarussian State University of Informatics and Radioelectronics,
6 P. Browka Str., 220013 Minsk, Belarus, evdokimovichi@gmail.com,
kukharev.av@gmail.com, o.chernausik@bsuir.by, podryabinkin@bsuir.by, danilyuk@bsuir.by

The report presents the results of modeling the charge properties of a silicon/graphene heterostructure in contact with partially ionized plasma of a stationary discharge. The formation of a triple charged layer determined by the silicon/graphene Schottky barrier and the Langmuir plasma layer in the absence of current is considered. In this case, the heterostructure will acquire a floating potential relative to the plasma volume, which will arise due to the charge of its surface. The fluxes of charged plasma particles (ions and electrons) to the surface are equalized and a positively charged (Langmuir) layer appears in the surface region of the plasma due to a significant difference in the electron and ion mobilities. The models of charged layers in the absence of current through the heterostructure are presented. The electrochemical potential of graphene and the electron concentration in it, as well as the quantum capacitance depending on the graphene work function, the donor's concentration in silicon, the charged particles concentration in plasma, and the floating potential of plasma, have been calculated. It is shown that the plasma affects the electrochemical potential of graphene under the condition that the charge of the Langmuir layer is of the order of the charge of the near-surface silicon layer. Regularities have been established for the growth of the electrochemical potential of graphene and the concentration of electrons in it with an increase in the surface potential of silicon and the charge of the Langmuir plasma layer. It is shown that with an increase in the surface potential of silicon, the electrochemical potential of graphene increases. The range of its change with the plasma charge is (0.2-4.15)kT when the charge of the Langmuir layer is varied in the range from 1.5 10^{-4} to 1.5 10^{-3} C/m^2. As the charge of the Langmuir layer increases, the relative change in the electrochemical potential of graphene decreases, which is associated with an increase in the plasma contribution to the charge of graphene. A similar picture is observed for the electron concentration.

Keywords: silicon; graphene; heterostructure; plasma; floating potential; Schottky barrier.

Введение

Процессы взаимодействия плазмы с поверхностью полупроводников актуальны в настоящее время в связи с разработкой и

совершенствованием технологий микроэлектроники, плазменного травления и окисления, очистки и т.п. Такие процессы характеризуются наличием заряженных слоев на границе раздела плазма/полупроводник или диэлектрик, которые, очевидно, оказывают определенное влияние на эти процессы. Поэтому исследования свойств заряженных слоев, возникающих при контакте полупроводниковых материалов с плазмой, необходимы для лучшего понимания механизмов, указанных выше процессов и совершенствования плазменных технологий в микроэлектронике. Целью работы является моделирование свойств заряженных слоев гетероструктуры кремний/графен в контакте с частично ионизированной плазмой стационарного разряда в зависимости от электрофизических параметров плазмы, кремния и графена.

Модели заряженных слоев

В отсутствии тока на контакте плазма твердое тело устанавливается стационарное состояние, при котором твердое тело находится под плавающем потенциалом φ_f относительно объема плазмы, величина которого определяется из равенства потоков электронов и ионов из плазмы на поверхность. Величина плавающего потенциала φ_f определяется как [1]

$$e\varphi_f = kT_e \ln\left[0.654(1-r_e)\sqrt{m_i/m_e}\right], \quad (1)$$

где e – элементарный заряд, k – постоянная Больцмана, T_e – температура электронов плазмы, r_e – кинетический коэффициент отражения электронов, m_i, m_e – масса ионов и электронов плазмы. Распределение потенциала $\varphi_p(x)$ в ленгмюровском слое плазмы определяется с учетом резонансной перезарядки ионов на атомах [1]:

$$\left(\frac{r_p}{l_i}\right)^2 \frac{d^2\Phi}{dy^2} = \gamma_0 \int_0^\infty \frac{\exp[-(y'-y)]dy'}{\sqrt{\Phi(y)-\Phi(y')}} - e^{-\Phi}, \quad (2)$$

где $y=x/l_i$, $\Phi=e\varphi_p(x)/kT_e$, $r_p=(\varepsilon_0 kT_e/2e^2n_{p0})^{1/2}$ – дебаевский радиус экранирования в плазме, γ_0 – параметр, зависящий от выбора начала отсчета потенциала в плазме, l_i – длина свободного пробега ионов относительно резонансной перезарядки на атомах, ε_0 – электрическая постоянная, n_{p0} – концентрация заряженных частиц в объеме плазмы. Решение уравнения (2) численно определяет заряд ленгмюровского слоя плазмы Q_L в зависимости от плавающего потенциала φ_f и концентрации заряженных частиц в ней.

Заряд в приповерхностной области (ОПЗ) кремния Q_{sc}, индуцируемый барьером Шоттки, определяем с помощью известной модели изгиба зон в ОПЗ [2]

$$Q_{sc} = [\sqrt{2}\varepsilon_s\varepsilon_0 kT/eL_D]F(\varphi_s, n_0, p_0), \quad (3)$$

где ε_s, L_D – относительная диэлектрическая проницаемость и дебаевская длина экранирования в кремнии, $\varphi_s=F_G-\chi-(E_c-E_F)/e$ – электростатический потенциал поверхности кремния относительно его объема, F_G – работа выхода графена, χ – энергия электронного сродства кремния, E_c-E_F – положение энергии Ферми E_F кремния относительно дна его зоны проводимости. F – функция φ_s и концентрации равновесных электронов n_0 и дырок p_0 в кремнии [2]. Заряд в графене Q_G определяется разностью концентраций электронов n_e и дырок n_h, $Q_G=en_s=e(n_e-n_h)$, где [3]

$$n_S = \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon)[f(\varepsilon-\mu)-f(\varepsilon+\mu)], \quad (4)$$

здесь $g(\varepsilon)=2\varepsilon/(\pi\hbar^2v_F^2)$ – плотность состояний в графене с бесщелевым энергетическим спектром, ε – энергия электронов, $\hbar$ - постоянная Планка, v_F – скорость Ферми графена, f – функция Ферми-Дирака, $\mu=\zeta+e\varphi_s$ электрохимический потенциал графена, ζ – химический потенциал свободного графена. Условие квазинейтральности гетероструктуры в контакте с плазмой:

$$Q_{sc}+Q_L-en_s=0, \quad (5)$$

Из уравнения (5) определяем электрохимический потенциал графена, концентрацию электронов, квантовую емкость в зависимости от работы выхода графена, концентрации доноров в кремнии, величины плавающего потенциала плазмы и концен-

трации заряженных частиц в ней. Результаты расчета μ и n_e приведены на рис. 1. Для расчета использовались следующие параметры плазмы и кремния: N_D=10^{14}-10^{15} см$^{-3}$, F_G=4.4-4.6 эВ, χ=4.05 эВ, n_{p0}=10^8-10^{12} см$^{-3}$, $e\varphi_f/kT_e$=4.0-5.0, T_e =5 10^3-3 10^4 К, $(r_p/l_i)^2$ = 10^{-4}-10^{-1}, m_i=1.46 10^{-25} кГ. Напряженность поля на поверхности графена, создаваемая плазмой варьировалась в пределах 10^2-5 10^4 В/см.

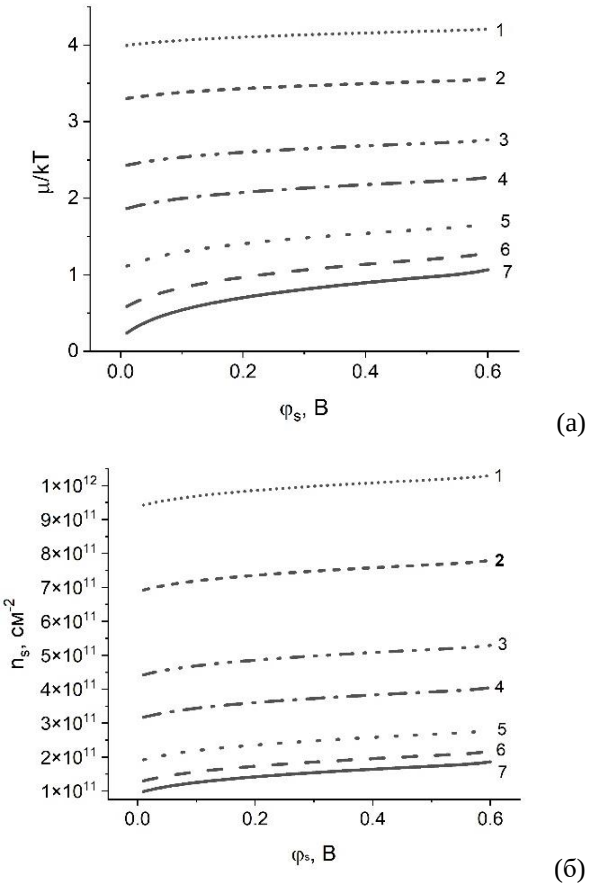


Рис. 1. Электрохимический потенциал графена (а) и концентрация электронов в графене (б) в зависимости от поверхностного потенциала кремния при различных значениях заряда ленгмюровского слоя плазмы Q_L (10^{-4} Кл/м^2): 15.0 (кривая 1), 11.0 (2), 7.0 (3), 5.0 (4), 3.0 (5), 2.0 (6), 1.5 (7)

Установлено, что величина заряда ленгмюровского слоя оказывает существенное влияние на концентрацию электронов в графене только при условии, что его заряд сопоставим с зарядом ОПЗ кремния. С ростом поверхностного потенциала кремния электрохимический потенциал графена увеличивается. Диапазон его изменения с изменением заряда плазмы составляет (0.2-4.15)kT при варьировании заряда Q_L в области от 1.5 10^{-4} до 1.5 10^{-3} Кл/м^2. С ростом Q_L относительное изменение μ уменьшается, что связано с усилением вклада плазмы в заряд графена. Аналогичная картина наблюдается для концентрации электронов. Для рассматриваемого случая наиболее существенный вклад заряд ленгмюровского слоя в электрофизические свойства графена оказывает при концентрации заряженных частиц плазмы в области 10^{11}-10^{12} см$^{-3}$ и температуре электронов выше 10^4 К.

Заключение

В докладе представлены результаты моделирования зарядовых свойств гетероструктуры кремний n-типа/графен в контакте с плазмой стационарного разряда. Установлены закономерности влияния параметров кремния, работы выхода графена, параметров плазмы на изменение электрохимического потенциала и концентрации электронов в графене. Показано, что плазма оказывает существенное влияние на зарядовые свойства графена только при условии, что заряд ленгмюровского слоя плазмы сопоставим с приповерхностным зарядом кремния. В этом случае концентрация электронов в графене может возрастать до 10^{12} см$^{-3}$.

Библиографические ссылки

1. Бакшт Ф.Г., Юрьев В.Г. Приэлектродные явления в низкотемпературной плазме. *Журнал технической физики* 1979; 49(5): 905-944.
2. Физика полупроводниковых приборов: в 2-х кн. Кн. 1 / под ред. С. Зи. Москва: Мир; 1984. 456 с.
3. Zebrev G.I. Graphene Field Effect Transistors: Diffusion-Drift Theory/ 23 Chapter in Physics and Applications of Graphene-Theory / ed. by S. Mikhailov. InTech; 2011: 476-498.

НЕПРЕРЫВНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ КОНТРОЛЬ ЛАЗЕРНЫХ ПРОЦЕССОВ МОДИФИКАЦИИ ПРОЗРАЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.А. Фираго, Н.В. Левкович, О.Р. Людчик, С.Г. Славинский
Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, firago@bsu.by

Рассматриваются особенности применения современной малогабаритной спектральной техники в устройствах непрерывного контроля импульсной лазерной обработки прозрачных материалов. Показано, что при организации непрерывного контроля целесообразно применение миниспектрофотометров Hamamatsu C12880MA и C11708MA. Оснащение их микропроцессором STM32 позволит поддерживать по спектру светового излучения, формирующегося в области воздействия мощного лазерного пучка, условия проводимого процесса обработки в заданных пределах.

Ключевые слова: лазерная обработка; стекло; наносекундное облучение; спектрометр.

CONTINUOUS SPECTRAL CONTROL OF LASER PROCESSES OF MODIFICATION OF TRANSPARENT MATERIALS

V.A. Firago, N.V. Levkovich, O.R. Lyudchik, S.G. Slavinsky
Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, firago@bsu.by

The features of the use of modern small-scale spectral technology in devices for continuous control of pulsed laser processing of transparent materials are considered. It is shown that when organizing continuous monitoring, it is advisable to use Hamamatsu C12880MA and C11708MA mini spectrophotometers. Equipping them with an STM32 microprocessor will make it possible to maintain, according to the spectrum of light radiation formed in the area of influence of a powerful laser beam, the conditions of pulsed laser processing within the specified limits.

Keywords: laser treatment; glass; nanosecond irradiation; spectrometer.

Введение

Лазерная обработка различных материалов по мере развития лазерной техники и повышения ее надежности все шире внедряется в технологические процессы современного производства. В процессе длительной эксплуатации мощной лазерной техники неизбежно возникает деградация используемых источников накачки и оптических элементов (фокусирующих линз, сканирующих зеркал и т д.), поэтому для поддержания качества лазерной обработки изделий необходима аппаратура для осуществления непрерывного контроля. Обсуждение проблем, с которыми приходится сталкиваться при организации непрерывного контроля лазерных процессов, можно найти в обзоре [1]. К сожалению, там отсутствуют конкретные указания о составе требуемой аппаратуры и методах бесконтактного контроля, которые пригодны при непрерывном контроле. Авторы исследований [2-4] рассмотрели возможности использования современной видеотехники и спектральной аппаратуры при организации контроля лазерных процессов обработки тугоплавких конструкционных материалов.

Показано, что при наладке лазерных процессов закалки, наплавки, сварки и т. д. применима тепловизионная техника на основе матриц кремниевых фотоприемников, которая регистрирует тепловое излучение, формирующееся в области воздействия мощного пучка лазерного излучения на обрабатываемую поверхность [2, 3]. К сожалению, при проведении непрерывного контроля тепловизионная техника требует создания быстрых алгоритмов обработки поступающего потока видеосигналов, которые были бы работоспособны в случаях возникновения различных нештатных ситуаций. Это оказалось непростой задачей, поэтому до сих пор не налажен серийный выпуск тепло-

визионных устройств непрерывного контроля.

Применение для непрерывного контроля спектральной техники [4], которая использует вогнутые дифракционные решетки и линейки фотоприемников, позволяет примерно на три порядка по сравнению с тепловизионной техникой снизить поток обрабатываемых данных, формируемых в области контроля с площадью поля несколько квадратных сантиметров [2, 3]. Применяемые решения и алгоритмы позволяют микропроцессору спектрометра непрерывно рассчитывать два наиболее информативных для петли обратной связи системы управления лазерной установкой параметра: 1) эффективную температуру Tэ в области воздействия, 2) смещение линеаризованной зависимости a, которое связано с эффективной площадью нагрева Sэ поверхности лазерным пучком. Предлагаемое решение позволяет оптимизировать параметры проводимого технологического процесса и составляя его технологическую карту, поддерживать Tэ и Sэ в заданных пределах путем подстройки необходимых параметров лазерной установки с петлей обратной связи.

Существует целая группа лазерных технологий, предназначенная для модификации свойств прозрачных однородных конденсированных сред: долговечная запись информации в прозрачных материалах, лазерный отжиг и т. д.

В докладе рассматриваются особенности проведения контроля процессов воздействия мощного импульсного лазерного излучения на прозрачные однородные среды, при которых формируется пробой среды с кратковременным возникновением в точке фокусировки микроплазменного облака. Такие процессы наиболее проблемные при проведении непрерывного контроля вследствие их кратковременности и сильного влияния пространственной неоднородности распределения примесей по объему обрабатываемого образца.

Результаты и их обсуждение

При пробое и возникновении плазменной области часть энергии лазерного пучка преобразуется в световую энергию свечения плазмы. При помощи микроспектрометра C12880MA Hamamatsu авторами доклада регистрировался спектр свечения этой плазмы, что позволяет ввести один из параметров контроля – коэффициент $k_{\text{пр}}$, соответствующего доли энергии лазерного пучка преобразованной в излучение плазмы. Средняя мощность излучения плазмы определяется простым выражением $\bar{\Phi}_{\text{пл}} = k_{\text{пр}} E_{\text{ли}} / T_{\text{сл}}$, где $E_{\text{ли}}$ – энергия импульса лазерного излучения, $T_{\text{сл}}$ – период следования этих импульсов. Излучение микроплазменной области можно рассматривать как излучение точечного источника, поэтому средняя освещенность им поверхности сферы с радиусом r определяется отношением $\bar{E}_{\text{пл}} = \bar{\Phi}_{\text{пл}} / \left(4\pi r^2\right)$. Световой поток от плазмы $\bar{\Phi}_{\text{сп}}$, попадающий на щель спектрометра, зависит от r и площади щели спектрометра $S_{\text{щ}} = h{\cdot}l$, где h –ширина щели, составляющая для C12880MA 50 мкм, а l – высота щели, равная 500 мкм, т. е. $\bar{\Phi}_{\text{сп}} = \bar{E}_{\text{сп}} S_{\text{щ}}$. Отметим, что при градуировке спектрометра по яркости свечения $L(\lambda)$ модели абсолютно черного тела обычно используют абсолютную спектральную чувствительность спектрометра по плотности яркости L_λ, т. е. $S_{L\lambda}(\lambda_i) = \left[D(\lambda_i)/\tau\right] / L_\lambda(\lambda_i)$, где $D(\lambda_i)$ – цифровые отсчеты на выходе спектрометра, соответствующие i-му элементу линейки фотоприемников спектрометра, с шириной элементарного участка $\Delta\lambda_i$, а τ – используемое время экспозиции. Это позволяет определять спектральную плотность яркость свечения протяженного источника $L_\lambda(\lambda_i)$, излучение от которого в телесном угла $\Omega_{\text{сп}}$ попадает через входную щель в спектрометр. Значение $\Omega_{\text{сп}} = h^2/l_{\text{сп}}^2$ определяется числовой апертурой используемого спектрометра, которая для C12880MA составляет NA = $\sin(\Theta/2)$ = 0.22, где Θ – плоский угол при вершине пирамиды собираемых лучей от протяженного излучателя, тогда высота этой пирамиды $l_{\text{сп}} \approx (h/2)/\text{NA}$. При применении

градуировки по спектральной плотности потока $\Phi_\lambda(\lambda_i)$, попадающего от модели АЧТ в спектрометр в телесном угле $\Omega_{сп}$, необходимо учитывать, что $\Phi_\lambda(\lambda_i) = L_\lambda(\lambda_i) \times S_{щ}\Omega_{сп}$. Тогда абсолютная чувствительность спектрофотометра по спектральной плотности потока имеет вид $S_{\Phi\lambda}(\lambda_i) = [D(\lambda_i)/\tau]/\Phi_\lambda(\lambda_i) = S_{L\lambda}(\lambda_i)/(S_{щ}\Omega_{сп})$. Это позволяет оценить средний интегральный (по видимой области спектра) поток излучения плазмы, приходящего на щель спектрометра

$$\Phi_{\Sigma v} = \sum_{i=1}^{N_v} \frac{D(\lambda_i)/\tau}{S_{\Phi\lambda}(\lambda_i)} \Delta\lambda_i = \sum_{i=1}^{N_v} \frac{D(\lambda_i)/\tau}{S_{L\lambda}(\lambda_i)} S_{щ}\Omega_{сп}\Delta\lambda_i .$$

Умножая $\Phi_{\Sigma v}$ на длительность периода следования лазерных импульсов $\tau_{сл}$ и отношение площади сферы с радиусом r к площади входной щели спектрометра $k_S = 4\pi r^2/S_{щ}$, получаем энергию светового излучения, которая формируется микроплазменным облаком в видимой области спектра $E_{пл} = k_S\tau_{сл}\Phi_{\Sigma v}$. Это позволяет рассчитать коэффициент преобразования энергии лазерного пучка $E_{ли}$ в энергию светового излучения $k_{пр} = E_{пл}/E_{ли}$, которое формируется в области воздействия лазерного пучка.

На рис. 1 приведены зарегистрированные зависимости спектральных потоков от микроплазменных областей, возникающих при формировании мультидефектов в образце стекла, которые попадают на входную щель используемого спектрофотометра на основе C12880MA.

На спектральных зависимостях видны локальные максимумы на длинах волн 383 нм, 425 нм и 504 нм, формируемые за счёт линий излучения дважды ионизированного кремния Si^{2+}, которые уширены давлением и температурой. Ионы Si с большей ионизацией имеют существенно меньшую амплитуду излучения. Линии излучения ионов кислорода, а также однократно ионизированного кремния не попадают в окно прозрачности стекла или имеют малую интенсивность и поэтому не видны, а спектр теплового равновесного излучения в области воздействия мал. Это указывает на целесообразность проведения контроля процесса формирования дефектов по интенсивности линий излучения, составляющих плазмы.

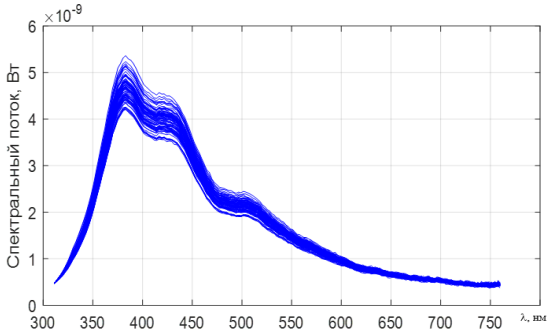


Рис. 1. Семейство спектральных потоков, зарегистрированных при свечении плазмы в области воздействия импульсного лазерного излучения с λ = = 1060 нм, частотой следования 50 Гц и средней энергией 7.6 мДж

Заключение

Продемонстрирована возможность проведения непрерывного контроля спектральных свойств излучения, формирующегося в области воздействия импульсного лазерного излучения. Исследования выполнены в рамках задания 1.16. ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций» (№ ГР 20212701).

Библиографические ссылки

1. Stavridis J., Papacharalampopoulos A., Stavropoulos P. Quality assessment in laser welding: a critical review. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 2017; 94: 1825-1847.
2. Firago V.A., [et al.]. Monitoring of Laser Processing of Structural Materials Using Thermal Imaging and Spectral. *J. of Applied Spectroscopy* 2022; 89(4): 731-741.
3. Wójcik W., [et al.]. Multispectral High Temperature Thermography. *Sensors* 2022; 22: 742-764.
4. Firago V.A., Levkovich N.V., Shuliko K.I. Diffuse Reflectance Spectrophotometers Based on C12880MA and C11708MA Mini-Spectrometers Hamamatsu. *Devices and Methods of Measurements* 2022; 13(2): 50-59.

УВЕЛИЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СУСПЕНЗИИ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ПРИ ЗАМОРАЖИВАНИИ

М.А. Шевченко, С.Ф. Уманская, А.Д. Кудрявцева, К.И. Земсков, Н.В. Чернега
Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
Ленинский пр. 53, Москва 119991, Россия, mishev87@mail.ru, umanskaya@lebedev.ru, akudr@sci.lebedev.ru, zemskovki@lebedev.ru, tchera@lebedev.ru

В данной работе продемонстрирован способ увеличения интенсивности люминесценции микрокристаллов рубина и титан-сапфира при замораживании водной суспензии этих частиц вследствие увеличения их концентрации вблизи границы замерзания. Если охлаждается только дно кюветы с суспензией, частицы концентрируются в приповерхностном слое. При охлаждении кюветы одновременно со всех сторон происходит концентрация частиц в центре приповерхностного слоя. Упаковка люминесцентных частиц методом замораживания может быть использована для перестраиваемой случайной лазерной генерации или повышения эффективности различных нелинейно-оптических эффектов во взвесях частиц. Увеличение концентрации частиц на фронте замерзания и, как следствие, повышение эффективности люминесценции позволяет использовать этот эффект для дистанционного управления процессом фазового перехода.

Ключевые слова: микрокристалл; суспензия; люминесценция; лазерное возбуждение; замораживание.

INCREASING LUMINESCENCE EFFICIENCY OF MICROCRYSTALS SUSPENSIONS WITH FREEZING

M.A. Shevchenko, S.F. Umanskaya, A.D. Kudryavtseva, K.I. Zemskov, N.V. Tcherniega
P.N. Lebedev Physical Institute of the RAS,
53 Leninskii Ave., 119991 Moscow, Russia, mishev87@mail.ru, umanskaya@lebedev.ru, akudr@sci.lebedev.ru, zemskovki@lebedev.ru, tchera@lebedev.ru

In this work, we demonstrate a method for increasing the luminescence intensity of microcrystals during freezing of an aqueous suspension of particles due to an increase in their concentration near the freezing front. Microparticles of ruby and titanium-sapphire laser crystals obtained by mechanical crushing were used as samples. The particle size ranged from hundreds of nanometers to several microns. Luminescence was excited by the second harmonic of a picosecond Nd:YAG laser operating in the mode-locked mode (wavelength 532 nm, pulse duration 30 ps, maximum energy 8.5 mJ, frequency 10 Hz). A Peltier element was used to cool the samples. If only the bottom of the cell with the suspension is cooled, the particles are concentrated in the near-surface layer. When the cell is cooled simultaneously from all sides, particles are concentrated in the center of the near-surface layer in a volume with a radius of 0.5 to 1 mm, depending on the concentration of particles in the suspension. Under our experimental conditions, no luminescence was observed in a liquid suspension of microparticles. Luminescence was observed in microcrystals of both ruby and titanium-sapphire when the samples were cooled below 0°C. It was shown that the dependence of the luminescence intensity on the pump energy is linear, while the concentration dependence is nonlinear. The luminescence duration was 3.0 ms in ruby microcrystals and 3.5 ms in titanium-sapphire microcrystals, which is in good agreement with theoretical estimates. An increase in the concentration of particles at the freezing front and, as a consequence, an increase in the luminescence efficiency makes it possible to use this effect for remote control of the phase transition process. Freeze packing of luminescent particles can be used for tunable random laser generation or for increasing the efficiency of various nonlinear optical effects in particle suspensions.

Keywords: microcrystal; suspension; luminescence; laser excitation; freezing.

Введение

Взаимодействие твердых частиц, взвешенных в жидкости, с движущимся фронтом затвердевания при замерзании представляет большой интерес как для понимания поведения частиц в процессе их упаковки, так и для целого ряда практических приложений, в частности, в таких областях, как криобиология, аккумулирование тепловой энергии, линзообразование льда, пищевая инженерия, геофизика и др. Классическим проявлением взаимо-

действия с фронтом кристаллизации является процесс образования плотноупакованного слоя перед границей затвердевания при замерзании суспензии [1, 2]. Процесс формирования плотноупакованной структуры с люминесцентными свойствами позволяет управлять параметрами люминесценции за счет изменения фазового состояния системы, а именно, замораживания. В последние годы люминесцентные наночастицы, в частности, нано- и субмикронные кристаллиты из материалов, широко используемых в виде кристаллов в твердотельных лазерных системах, нашли множество применений в различных областях, особенно в биомедицине и флуоресцентной микроскопии. Эффективность взаимодействия электромагнитных волн с системами наноразмерных и субмикронных частиц зависит от концентрации частиц, которая, в свою очередь, определяет длину свободного пробега фотона в среде. В нашей работе мы исследовали влияние процесса изменения концентрации частиц двух лазерных кристаллов на границе раздела фаз при замораживании суспензии на характеристики их люминесценции. Поскольку фронт затвердевания перемещает частицы, изменяя конфигурацию этого фронта, можно управлять геометрией плотноупакованных структур. В данной работе впервые используется конфигурация фронта замораживания, обеспечивающая увеличение концентрации частиц лазерного кристалла в малом объеме, что позволяет эффективно исследовать спектрально-временные характеристики их люминесценции.

Материалы и методы исследования

В качестве образцов мы использовали водные суспензии микрокристаллов рубина и титан-сапфира. Титан-сапфир - это сапфир, легированный ионами титана (Ti^{3+}:Al_2O_3). Ионы Ti^{3+} имеют большую полосу усиления с максимумом при 780 нм. Рубин представляет собой кристалл оксида алюминия (Al_2O_3), в котором часть (~ 0.05%) атомов Al замещена ионами хрома (Al_2O_3:Cr^{3+}). Оба материала являются хорошо известными лазерными кристаллами и обладают рядом свойств, делающих их перспективными для применения в области нанофотоники. Микрокристаллы рубина и титан-сапфира были получены механическим измельчением объемных кристаллов. Размер микрокристаллов варьировался от сотен нанометров до десятков микрон. Для возбуждения люминесценции в образцах использовалась вторая гармоника Nd:YAG-лазера с синхронизацией мод (λ = 532 нм, τ = 30 пс, частота 10 Гц). Длина волны накачки попадала в полосу поглощения обоих материалов. Спектры регистрировались портативным спектрометром (Ocean Optics) со спектральным разрешением 1 нм. Для подавления возбуждающего излучения использовался нотч-фильтр. Фотодиод, подключенный к осциллографу, использовался для записи временной динамики люминесценции. Для замораживания суспензии использовали элемент Пельтье.

Результаты и их обсуждение

Понижение температуры ниже 0°C приводит к началу процесса замерзания и движению фронта раздела жидкой и твердой фаз. Скорость движения ледяного фронта в процессе замерзания является важным параметром в процессе его взаимодействия с взвешенными частицами. При очень малых скоростях затвердевания ($\upsilon << \upsilon_{кр}$) частицы полностью захватываются фронтом [3]. По мере увеличения скорости частицы все меньше и меньше захватываются фронтом. Критическая скорость зависит от радиуса твердой частицы, от среднего расстояния между молекулами жидкости, от толщины слоя жидкости между границей раздела твердое тело – жидкость и частицей, от динамической вязкости жидкости, от поправочного коэффициента на силы отталкивания. Более мелкие частицы соответствуют большей критической скорости и, следовательно, значительно легче перено-

сятся на поверхность ледяным фронтом. Относительно низкая динамическая вязкость воды, а также высокая температура замерзания также соответствуют более высокому значению $\upsilon_{кр}$ и определили выбор этой жидкости для эксперимента. Скорость ледяного фронта определяется градиентом температуры, который можно варьировать, изменяя напряжение на элементе Пельтье. В эксперименте скорость фронта υ, при которой частицы оптимально выходили на поверхность, составляла примерно 10 мкм/с. Мы использовали два способа охлаждения образцов. Если охлаждается только дно кюветы с суспензией, частицы концентрируются в приповерхностном слое. При охлаждении кюветы одновременно со стороны дна и с боковых сторон происходит концентрация частиц в центре приповерхностного слоя в объеме с радиусом от 0.5 до 1 мм в зависимости от концентрации частиц в суспензии.

В наших экспериментальных условиях в жидкой суспензии микрочастиц люминесценция не наблюдалась. При охлаждении образцов ниже 0°С в микрокристаллах как рубина, так и титан-сапфира возбуждалась люминесценция. Наиболее интенсивная люминесценция наблюдалась в случае, когда частицы были сконцентрированы в небольшом объеме. Экспериментально получена зависимость интенсивности люминесценции от энергии накачки и от концентрации частиц. Зависимость от энергии накачки линейна, в то время как зависимость от концентрации носит нелинейный характер. Длительность люминесценции составляла в микрокристаллах рубина 3.0 мс, в микрокристаллах титан-сапфира 3.5 мкс, что хорошо согласуется с теоретическими оценками.

Заключение

Таким образом, свойство суспензии микрочастиц образовывать при замораживании компактные структуры может быть использовано для повышения эффективности взаимодействия таких систем с электромагнитным излучением. Показана возможность концентрации частиц в малом объеме при оптимальном выборе параметров, что позволило наиболее эффективно преобразовать возбуждающее излучение в люминесценцию исследуемых систем. Этот эффект может стать основой для создания дистанционных датчиков фазового перехода в суспензиях.

Библиографические ссылки

1. Rempel A, Worster M. The interaction between a particle and an advancing solidification front. *Journal of crystal growth* 1999; 205: 427-440.
2. Bouville F., Maire E., Deville S. Self-Assembly of Faceted Particles Triggered by a Moving Ice Front. *Langmuir* 2014; 30: 8656-8663.
3. Shao G., Hanaor D. A., Shen X., & Gurlo A. Freeze casting: from low-dimensional building blocks to aligned porous structures - a review of novel materials, methods, and applications. *Advanced Materials* 2020; 32(17): 1907176.

СЕКЦИЯ 2
РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

SECTION 2
RADIATION EFFECTS IN SOLIDS

REEMISSION OF ENERGY BY IONIZED ATOMS DURING THE CASCADE DECAY OF INNER-SHELL VACANCIES

A.G. Kochur, A.P. Chaynikov, A.I. Dudenko
Rostov State Transport University,
2 Narodnogo Opolcheniya Sq., 344038 Rostov-na-Donu, Russia,
agk@rgups.ru, chaynikov.a.p.@yandex.ru, lesha_11@mail.ru

An atom ionized in its inner electron subshell relaxes to final multiply charged ion states *via* the cascades of consecutive radiative and non-radiative transitions. Only a part of the energy acquired by the atom in the ionization act rests with the atom, a large amount of this energy can be reemitted into the medium by the cascade electrons and photons. The portions of energy (*a*) absorbed by the ionized atom itself, (*b*) reemitted with cascade electrons, and (*c*) reemitted with cascade photons are calculated for the iron, silver and gold atoms singly ionized in their inner to subvalence electron shells. Cascade decay simulations are performed using the method of construction and analysis of the cascade decay trees. The energy redistribution channel *a* is found to be significant only upon ionization of shallow electron subshells in the UV to soft X-ray ranges. The principal channel is *b* making up to 80% of the acquired energy. In Ag and Au, channel *c* is dominant upon *K*-ionization (76% and 89%, respectively). Due to small mean inelastic free paths of the cascade-produced electrons in organism tissues, they play a dominant role in localized energy transfer to the tumor cells when high-Z atoms are used as radiosensitizers in radiotherapy.

Keywords: ionization; cascade relaxation; energy reemission; radiosensitization.

Introduction

Ionization of an inner electron shell of an atom creates a high-energy ionic state which is short-lived; it rapidly decays to lower-in-energy ionic states. Normally, such decays are the cascades of consecutive radiative and non-radiative (Auger, Coster-Kronig, super-Coster-Kronig) transitions [1]. Each cascade transition leads to the emission of either a photon or an electron which carry away the energy acquired by the atom in the ionization act. It is of interest to lean in what proportions the acquired energy is split between the ionized atom itself (channel *a*), and the energies reemitted with cascade electrons (channel *b*) and photons (channel *c*). This information is relevant, for example, in radiotherapy when heavy atoms and nanoparticles made of heavy atoms are used as radiosensitizers, the agents increasing the energy absorption from incident photon or particle beams [2].

In this work we calculate the spectra of the cascade-produced electrons and photons emitted upon the decay of single initial vacancies in the Fe, Ag, and Au atoms, and the energies redistributed through channels *a*, *b* and *c*.

Method of calculation

To simulate a cascade decay of a vacancy, a decay tree must be formed. In the decay tee, the branching points are ionic configurations: the initial-inner-shell-vacancy one, and all the configurations appearing after each consecutive cascade decay step. In contrast to popular Monte-Carlo approach (see, e.g. [1]), we use the method of construction and analysis of the whole decay tree [3,4].

Let $C^{(0)} = nl_j^{-1}$ be the initial ionic configuration with single inner-shell nl_j vacancy. It can decay into a number of the first-decay step configurations $\{C_i^{(1)}\}$. Now if

some of these still have inner-shell vacancies, they decay further forming the second-decay-step set of configurations $\{C_j^{(2)}\}$, *etc*. The decay stops when after some n^{th} decay step all the ionic configurations have vacancies only in the uppermost electron shells and thus can decay no further. Each branching point in a decay tree is characterized by the branching ratios, *i.e.* relative probabilities of all energetically allowed electron transitions from that point to the next-decay-step ones. When the whole decay tree is formed, one can calculate all the characteristics of the cascade decay, such as the spectra of cascade electrons and photons, probabilities of the final ions formation, reemitted energy, *etc*.

When building cascade decay trees, we use the following approximations

– Mean total energies of the cascade ions and partial transition widths are calculated in the Pauli-Fock approximation [5];

– Dependence of branching ratios on ionic configuration is accounted for by introducing partial radiation width per one initial vacancy and one electron, and partial non-radiative widths per one initial vacancy and a pair of electrons [3, 4];

– Multiplet splitting of initial- and final-state configurations of the cascade transitions is included using global characteristics of energy spectra [6].

Results and discussion

The spectra of electrons and photons emitted during the cascade decay of inner-shell vacancies have rather complex multi-component structures since the electron transitions take place in a multitude of different ionic configurations appearing during the cascade development. As an example, Fig. 1 shows the spectra of electrons and photons emitted upon decay of the 1s-vacancy in the gold atom.

The energy acquired by an atom upon nl_j-subshell ionization is equal to the nl_j subshell ionization threshold energy $I(nl_j)$. Mean energies carried away by cascade electrons $E_{\text{out}}^{\text{el}}(nl_j)$ and photons $E_{\text{out}}^{\text{phot}}(nl_j)$ can be calculated using electron and photon spectra of respective nl_j-initial-vacancy cascades:

$$E_{\text{out}}^{\text{el}}(nl_j) = \sum_i E_i P_i^{\text{el}}(nl_j) \quad (1)$$

$$E_{\text{out}}^{\text{el}}(nl_j) = \sum_i E_i P_i^{\text{phot}}(nl_j) \quad (2)$$

Here $P_i^{\text{el}}(nl_j)$ and $P_i^{\text{phot}}(nl_j)$ are the probabilities of non-radiative and radiative transitions during the decay of an nl_j vacancy, E_i are respective electron or photon energies, and the summation is performed over all possible cascade transitions.

The energy absorbed by an ionized atom itself is then

$$E_{\text{abs}}(nl_j) = I(nl_j) - E_{\text{out}}^{\text{el}}(nl_j) - E_{\text{out}}^{\text{phot}}(nl_j) \quad (3)$$

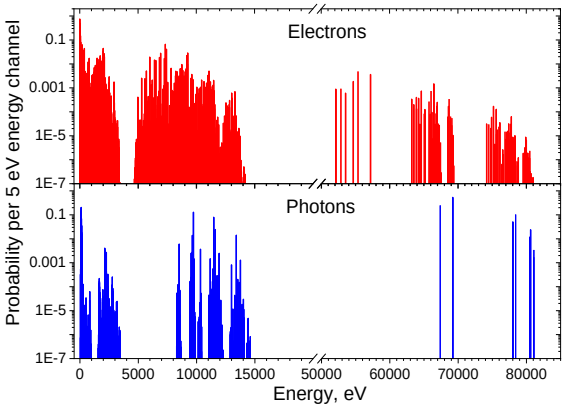


Fig. 1. Spectra of the cascade electrons and photons emitted during the cascade decay of the 1s-vacancy in the gold atom [7]

Fig. 2 shows the relative weights of the energy redistribution channels *a*, *b*, and *c*, *i.e.*

$$x_{\text{abs}}(nl_j) = \frac{E_{\text{abs}}(nl_j)}{I(nl_j)} 100\%,$$

$$x_{\text{out}}^{\text{el}}(nl_j) = \frac{E_{\text{out}}^{\text{el}}(nl_j)}{I(nl_j)} 100\%, \quad (4)$$

$$x_{\text{out}}^{\text{phot}}(nl_j) = \frac{E_{\text{out}}^{\text{phot}}(nl_j)}{I(nl_j)} 100\%,$$

upon the decay of single initial vacancies in the electron subshells of Fe, Ag, and Au.

As can be seen from Fig. 2, the energy absorbed by an ionized atom itself makes significant part of the acquired energy only upon ionization of *M* shell of Fe, *N* shell of

Ag, and *O* and *N* shells in Au. Energy carried away by photons is dominant after *K* ionization of Ag and Au, and noticeable after *K* ionization of Fe and *L* ionization of Au.

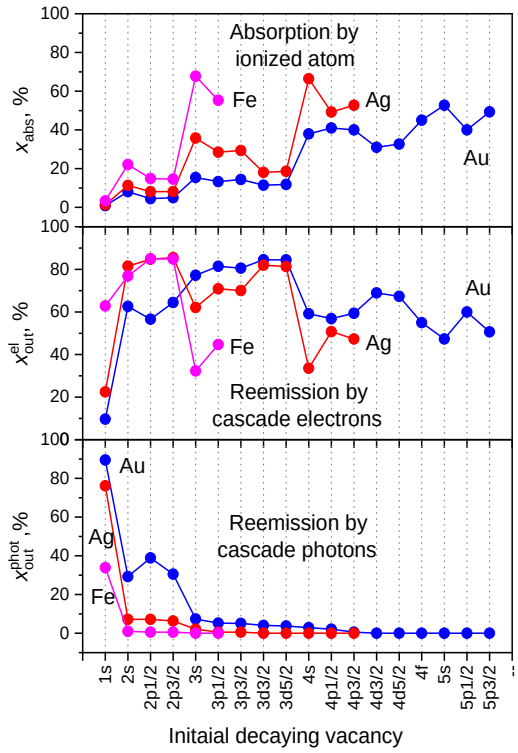


Fig. 2. Relative weights of the acquired energy redistribution channels upon the cascade decay of single vacancies in Au, Ag, and Fe atoms

The principal acquired energy redistribution channel is *b*, *i.e.* reemission of energy by cascade electrons. The cascade electrons are then principal transmitters of energy to the tumor cells when heavy biologically neutral atoms are used as radiosensitizers in radiotherapy of malignant tumors.

Inelastic mean free paths (IMFP) of the electrons produced by the cascade relaxation of vacancies in the gold atom were calculated in [8] as function of incident photon energies. In the incident photon energy range of 0.1 to 1000 keV, IMFP turned out to be 2-7 nm. This is much less than a typical organism cell size meaning that the energy will be transmitted with a high absorbed dose to a particular cell where radiosensitizing atom is placed.

As for the cascade photons, their free paths in organic matter are much larger than the cell size. They will transfer energy to the medium in much larger volumes and with much smaller absorbed dose.

Conclusion

The results of this study are relevant for developing the strategies of radiotherapy using Fe, Ag or Au atoms as radiosensitizing agents.

Acknowledgement

This study was supported by the Russian Science Foundation (project № 23-22-00222, https://rscf.ru/project/23-22-00222/).

References

1. Carlson T.A., Hunt W.E., Krause M.O. Relative abundances of ions formed as the result of inner-shell vacancies in atoms. *Phys. Rev.* 1966; 151(1): 41-47.
2. Liu Y., Zhang P. Li F. Jin X., Li, J., Chen, W., Li Q. Metal-based NanoEnhancers for future radiotherapy: radiosensitizing and synergistic effects on tumor cells. *Theranostics* 2018; 8(7): 1824-1849.
3. Kochur A.G., Dudenko A.I., Sukhorukov V.L., Petrov I.D. Direct Hartree–Fock calculation of multiple Xe^{i+} ion production through inner shell vacancy de-excitations. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* 1994; 27: 1709-1721.
4. Kochur A.G., Sukhorukov V.L., Dudenko A.J., Demekhin P.V. Direct Hartree–Fock calculation of the cascade decay production of multiply charged ions following inner-shell ionization of Ne, Ar, Kr and Xe. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* 1995; 28: 387-402.
5. Kau R., Petrov I.D., Sukhorukov V.L., Hotop H. Experimental and theoretical cross sections for photoionization of metastable Xe* (6s 3P2, 3P0) atoms near threshold. *Zeitschrift für Phys. D Atoms, Mol. Clust.* 1997; 39: 267–281.
6. Kučas S., Karazija R. Global characteristics of atomic spectra and their use for the analysis of spectra. I. energy level spectra. *Phys. Scr.* 1993; 47: 754-764.
7. Chaynikov A.P., Kochur A.G., Dudenko A.I., Petrov I.D., Yavna V.A. Final ion charge spectra upon cascade decay of inner-shell vacancies in atomic Au. *Phys. Scr*. 2023; 98: 025406.
8. Chaynikov A.P., Kochur A.G., Dudenko A.I., Yavna V.A. Cascade energy reemission after inner-shell ionization of atomic gold. Role of photo- and cascade-produced electrons in radiosensitization using gold-containing agents. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2023; 302: 108561.

MONTE CARLO SIMULATION OF ENERGY REEMISSION BY A GOLD NANOPARTICLE UNDER PHOTON IRRADIATION

A.P. Chaynikov, A.G. Kochur, A.I. Dudenko, V.A. Yavna
Rostov State Transport University,
2 Narodnogo Opolcheniya Sq., 344038 Rostov-na-Donu, Russia,
chaynikov.a.p.@yandex.ru, agk@rgups.ru, lesha_11@mail.ru, vay@rgups.ru,

A detailed Monte Carlo simulation of energy reemission processes upon irradiation of gold 2-14 nm nanoparticles by photons with energies near the 2*s*, 2$p_{1/2}$, and 2$p_{3/2}$ ionization thresholds is performed. The spectra of secondary electrons and photons emitted by the nanoparticle after photoionization of one of its atoms are calculated. At an incident photon energy of 12.0 to 14.5 keV, a nanoparticle with a diameter of 10 nm emits 5.0-6.9 electrons whose energies are sufficient for ionizing or exciting water molecules surrounding the nanoparticle. The number of such electrons slowly decreases with increasing nanoparticle diameter; simultaneously, the number of low-energy electrons emitted by the nanoparticle increases.

Keywords: gold nanoparticle; cascade relaxation; energy reemission; radiosensitization.

Introduction

The decay of a vacancy in the inner electron subshell of an ionized atom is usually a cascade of successive radiative and non-radiative transitions that is going on until a stable ionic state is reached. In heavy atoms, the cascade decay of deep vacancies can include a fairly large number of non-radiative transitions (Auger, Coster–Kronig, and super-Coster–Kronig processes) with electron emission. For example, during the decay of vacancies in the 2*s*, 2$p_{1/2}$, and 2$p_{3/2}$ subshells of the singly gold ion Au^+, the average number of emitted electrons is 10.2, 8.0, and 8.2, respectively [1, 2]. As shown in [3], most of the energy acquired by an atom in the act of primary photoionization is then reemitted into the surrounding medium with secondary cascade-produced electrons and photons. In particular, upon the decay of vacancies in the 2*s*, 2$p_{1/2}$, and 2$p_{3/2}$ subshells of Au^+, the cascade photons carry away 29.3%, 38.8%, and 30.4% of the energy of the primarily absorbed photon, and cascade electrons, 64.3%, 57.2%, and 65.1%. Only 4-6.5% of the energy remains stored in the final ions after cascade relaxation.

The electrons emitted during the cascade decay of inner vacancies of high-Z atoms usually have energies up to 15 keV. Their mean inelastic mean free paths in water is about 1-10 nm. Due to this, and to large photoionization cross section of inner subshells of heavy atoms, radiosensitizers based on metal nanoparticles (NPs), especially gold NP, are intensively studied in the radiotherapy of oncological diseases [4, 5]. Targeted delivery of radiosensitizer-NPs into cancer cells followed by hard X-ray irradiation leads to enhancement of absorbed dose inside the tumor tissue at a lower exposure, which allows minimizing radiation damage to healthy tissues.

In this work, Monte Carlo (MC) simulation of the irradiation of gold nanoparticles with diameters of 2 to 14 nm by photons with energies near the ionization thresholds of 2*s*, 2$p_{1/2}$, and 2$p_{3/2}$ Au subshell is performed. The spectra of photons and electrons emitted by nanoparticles, as well as the average energies re-emitted by nanoparticles, are calculated.

Method of calculation

A detailed description of the MC simulation method used in this work is given in [6], where energy re-emission by photon-irradiated iron nanoparticles has been studied. A brief description of this method is given below.

Each simulation consists of a great number of similar numerical experiments, or MC runs. Each MC run begins with the random choice of the site of initial ionization of the gold atom inside the NP and a random choice of the ionized subshell based on the calculated partial photoionization cross sections. Primary photoionization produces a photoelectron with a known energy and direction of motion, and a vacancy in the ionized atom, which is analyzed to see if its cascade decay is possible. If the decay of the vacancy is possible, then the procedure for simulation of vacancy cascade decay is initiated. As a result of the cascade relaxation, secondary photons and electrons are emitted, which, together with the photoelectron, are added to the list of secondary particles for further tracking of their propagation inside the NP and the inelastic processes they cause.

The interaction of photons and electrons with atoms of the NP is considered as a set of elementary acts of interaction of individual photons and electrons with individual atoms. The most probable processes in the considered energy range are taken into account: for photons, photoionization of atoms, and for electrons, elastic scattering by atoms and ionization of atoms by an electron impact. In the acts of secondary ionization, the ejected electrons are added to the monitoring list of secondary particles and the decays of vacancies (if they are possible) are simulated. The MC run ends when all secondary particles have left the NP and/or their energies have become less than the minimum ionization threshold. After all MC runs, the accumulated results are statistically processed.

Results and discussion

Fig. 1 shows the spectra of electrons emitted by the 10 nm gold NP after photoionization of one of its atoms by a photon with the energy $h\nu_0$ under and over ionization thresholds $I(nl_j)$ of $2s_{1/2}$ (bottom panel), $2p_{1/2}$ (middle panel), and $2p_{3/2}$ (top panel). It can be seen that most of the electrons emitted by the NP have energies up to 2.0-2.5 keV. For example, upon absorption of one photon with an energy of 14.5 keV (over $2s_{1/2}$ threshold), the NP emits on average 19.8 electrons, of which 18.8 have energies up to 2.5 keV.

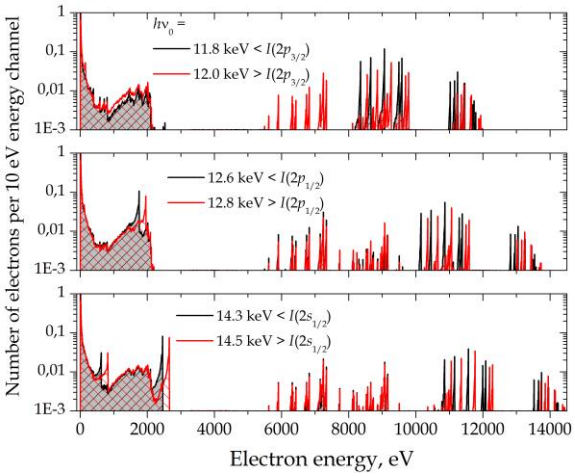


Fig. 1. Spectra of electrons emitted by 10 nm gold NP after photoionization of one of its atoms by photon with energy $h\nu_0$

Fig. 2 shows the energies emitted by a 10 nm gold NP after photoionization of one of its atoms at various incident photon energies.

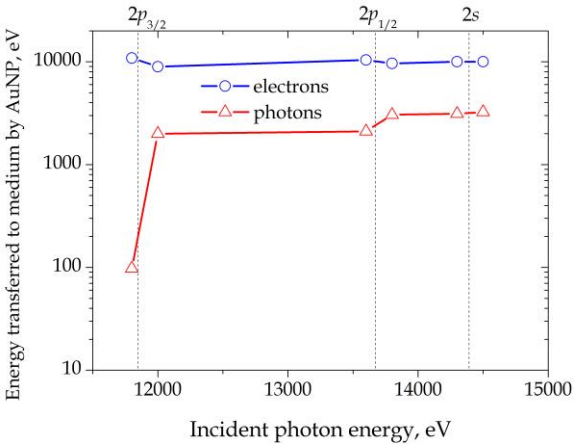


Fig. 2. Energy reemitted to the medium by 10 nm gold NP with all escaping electrons and photons

Fig. 3 shows calculated average number of electrons emitted by gold NPs of different sizes upon absorption of one photon with the energy of 14.5 keV. Up triangles represent the numbers of high-energy electrons (energy > 7.3 eV) that are able to ionize or excite water molecules surrounding the nanoparticle. The number of such electrons slowly decreases from 6.4 to 5.6 as the nanoparticle diameter increases from 2 to 14 nm. The reason for this is an increase in the average

number of secondary electron-impact ionization events in which high-energy electron lose their energy while travelling from the volume of the NP to its surface. For the same reason, the number of low-energy electrons emitted by the NP with energies less than 7.3 eV (down triangles in Fig. 3) increases with NP diameter. A large number of low-energy electrons emitted by the NP is due to asymmetric energy sharing by two final state electrons in electron impact ionization events. One of them, usually called the knocked out, carries away only a small part of the shared energy, and the other, the scattered one, a larger part.

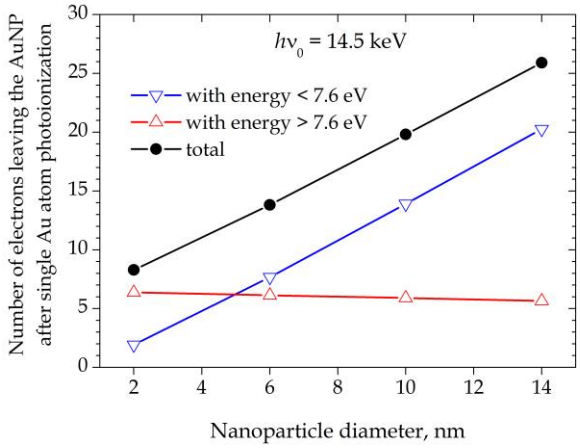


Fig. 3. Average number of electrons emitted by the gold NP after its photoionization by a photon with energy $h\nu_0$ = 14.5 keV (over Au2*s* threshold) at various nanoparticle diameters. Up triangles are high-energy electrons that can ionize or excite water molecules surrounding the nanoparticle, down triangles are low-energy electrons that are unable to cause ionization, circles are all electrons

It should be noted that low-energy electrons produced in large quantities may play a significant role in radiotherapy causing the DNA strand breaks through a dissociative electron attachment mechanism [7, 8].

Conclusion

A detailed MC simulation of the processes occurring in the gold NP nanoparticle under irradiation with photons with energies near the Au2s, Au2$p_{1/2}$, and Au2$p_{3/2}$ thresholds is performed. The spectra of electrons and photons emitted by the nanoparticle are calculated. It is shown that the NPs reemit most of the acquired energy into the environment with secondary electrons and photons. The results of this study are relevant for the development of strategies in radiotherapy when using gold NPs as radiosensitizers.

Acknowledgement

This study was supported be the Russian Science Foundation (project N 22-72-00042, https://rscf.ru/project/22-72-00042/).

References

1. Chaynikov A.P., Kochur A.G., Dudenko A.I., Petrov I.D., Yavna V.A. Final ion charge spectra upon cascade decay of inner-shell vacancies in atomic Au. *Physica Scripta* 2023; 98: 025406.
2. Чайников А.П., Кочур А.Г., Дуденко А.И., Явна В.А. Влияние дополнительных монопольных выбросов электронов на зарядовые спектры конечных ионов при каскадном распаде электронных вакансий в атоме золота. *Оптика и спектроскопия* 2023; 131(4): 563-572.
3. Chaynikov A.P., Kochur A.G., Dudenko A.I., Yavna V.A. Cascade energy reemission after inner-shell ionization of atomic gold. Role of photo- and cascade-produced electrons in radiosensitization using gold-containing agents. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 2023; 302: 108561.
4. Liu Y., Zhang P. Li F. Jin X., Li, J., Chen, W., Li Q. Metal-based NanoEnhancers for future radiotherapy: radiosensitizing and synergistic effects on tumor cells. *Theranostics* 2018; 8(7): 1824-1849.
5. Li W.B., Stangl S., Klapproth A., Shevtsov M., Hernandez A., Kimm M.A., et al. Application of High-Z Gold Nanoparticles in Targeted Cancer Radiotherapy – Pharmacokinetic Modeling, Monte Carlo Simulation and Radiobiological Effect Modeling. *Cancers* 2021; 13(21): 5370.
6. Chaynikov, A.P., Kochur A.G., Yavna V.A. Radiosensitization with iron nanoparticles under 10–800 Ry photon irradiation: Monte Carlo simulation of particle-to-medium energy transfer. *Radiation Effects and Defects in Solids* 2022; 177(7–8): 814-833.
7. Fabrikant I.I., Eden S., Mason N.J., Fedor J. Recent progress in dissociative electron attachment: From Diatomics to Biomolecules. *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics* 2017; 66: 545-657.
8. Martin F., Burrow P.D., Cai Z., Cloutier P., Hunting D., Sanche L. DNA Strand Breaks Induced by 0–4 eV Electrons: The Role of Shape Resonances. *Physical Review Letters* 2004; 93(6): 068101.

X-RAY ANALYSIS OF IPIB INSTABILITY AND IPIB IRRADIATION INFLUENCES ON TARGET SURFACE MICROSTRUCTURE

Xiaoyun Le, Xiang Yu, Shijian Zhang, Mofei Yu
School of Physics, Beijing University, Beijing, 100191, PR China

Scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM) are usually used to analyze the surface and cross-section morphology of ceramics under IPIB treatment. X-ray diffraction (XRD) is an efficient method for analysis of phase structure of ceramics after IPIB irradiation. A modified layer with thickness of around 1 μm would be created after IPIB irradiation. Cracks and craters are main defects produced by IPIB irradiation. The anisotropy of materials would impact the formation of defects. The cracks on single crystal silicon appear in quadrilateral shape. While the shape of cracks on ceramics which is polycrystal is irregular. 6-fold rotational symmetrical crater can be formed on single crystal silicon due to its anisotropy in thermal conductivity. The phase structure in near-surface region would be more heavily influenced comparing the results of XRD and GIXRD analysis which indicate that the main working region of IPIB focus on the near-surface region.

Keywords: IPIB; beam monitoring; material modification; cracks.

Introduction

In recent decades, the applications of IPIB encompass a wide range of fields, including but not limited to microelectronics, aerospace, biomedicine, and energy, primarily due to its remarkable flash heating effect. IPIB stands out with its unique characteristics, including short pulse duration of less than 1 μs, a limited range of influence within the micrometer scale, and an astonishingly high-power density of up to 10^{11} GW/m^2.

When IPIB interacts with the surface of a material, it deposits a concentrated amount of energy in a shallow layer. This leads to an exceptionally rapid surface heating at an astounding rate of up to 1011 K/s. Consequently, the surface layer undergoes swift melting within mere tens to hundreds of nanoseconds, followed by an equally rapid cooling process at a rate of approximately 109 K/s. These extraordinary properties make intense pulsed ion beam technology an immensely promising approach for surface modification purposes. The short pulse duration of IPIB ensures that the energy deposition occurs within an extremely brief timeframe. This characteristic enables precise control over the heating process, preventing excessive heat transfer to the bulk of the material. Consequently, the surface modification achieved through IPIB treatment remains localized, focusing on the desired surface area without affecting the structural integrity of the material's core. The high power density associated with intense pulsed ion beam enables efficient energy transfer to the material surface. This concentrated energy deposition induces rapid and intense heating, surpassing the limits of conventional thermal treatments. The resulting flash heating effect enables various surface modifications, such as phase transformations, crystal structure modifications, and the creation of unique microstructures with enhanced properties. Furthermore, the subsequent rapid cooling stage of the surface layer contributes to the formation of desirable material properties. The quick solidification process preserves the modified surface structure and reduces the occurrence of unwanted reactions or phase separations.

Results and discussion

The phase structure of Al_2O_3 ceramic before and after IPIB irradiation was detected by XRD and GIXRD technique, as shown in Fig. 1. Comparing the XRD and GIXRD pattern, no new peak appears in XRD pattern while an obvious new peak can be detected at around 46° which means that phase transformation occurred in near-surface region after IPIB irradiation. According to the powder diffraction file for γ-Al_2O_3 (PDF #75-0921), the response intensity of (200) (45.911°) is comparable to that of (220) (66.949°) which was in good agreement with

the new peak. It means that phase transformation from α-Al_2O_3 to γ-Al_2O_3 was induced by IPIB irradiation. The high cooling speeding and thermal stress caused by IPIB might be the reason for phase transformation [1-3].

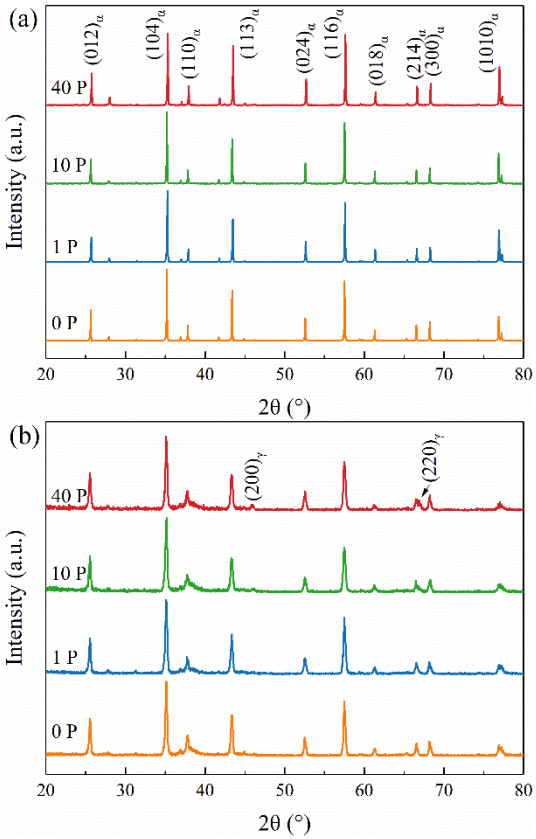


Fig. 1 XRD and GIXRD pattern for ceramic before (a) and after (b) IPIB irradiation

The influence of IPIB irradiation with current density of 80 A/cm^2 on surface morphology of alumina ceramic was investigated using SEM method. Micro veruucate structure and holes can be observed on the surface of the original sample (Fig. 2a).

The most obvious change occurred on the surface of Al_2O_3 ceramic after IPIB irradiation is the appearance of micro-holes (Fig. 2b-d). The edge of micro-holes turns out to be rounder when more pulses of IPIB were performed. The surface tension during melting stage of IPIB irradiation forces the edges of micro-holes rounder and smoother. Some new micro-holes could be produced inside existed ones when more pulses of IPIB

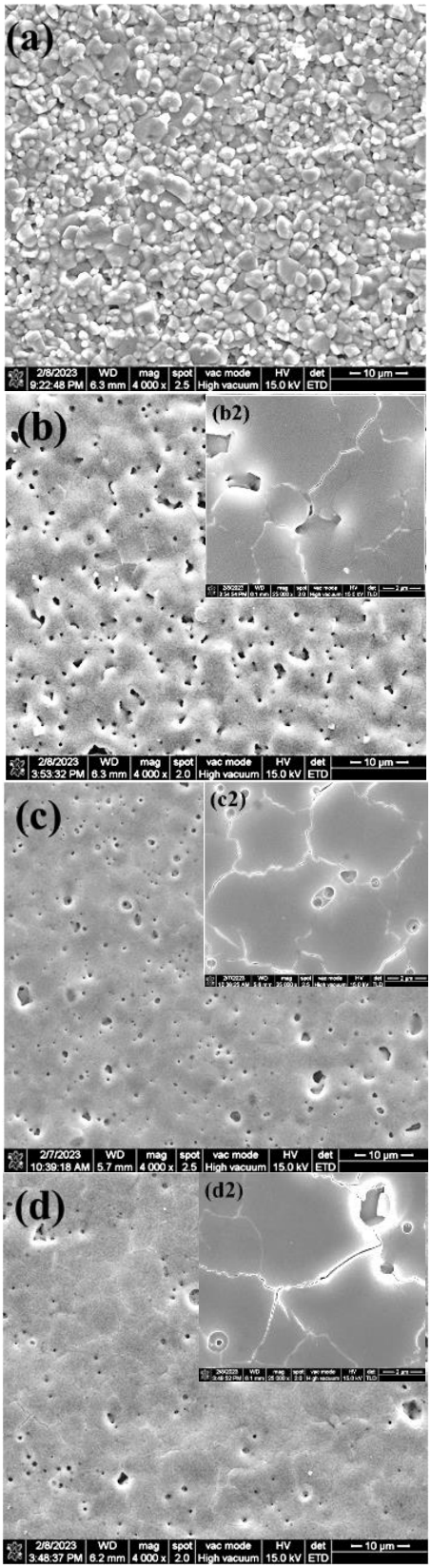


Fig. 2. SEM images of Al2O3 ceramic. (a) without IPIB irradiation, (b) after 1 pulse IPIB irradiation, (c) after 10 pulses IPIB irradiation, (d) after 40 pulses IPIB irradiation. The insert pictures in b-c are higher magnification. The IPIB current density is 80 A/cm^2

were carried out (Fig. 2(c2), 2(d2)). The number of micro-holes decreases with more pulses' irradiation which might increase the properties of ceramic due to less defects. Cracks were also produced by IPIB irradiation according to SEM images with higher magnification (Fig. 2(b2-d2)). The sharp decrease of surface temperature would result in shrinkage and give rise to a rapid stress load which exceeds the elastic deformation limitation of material and the crack is initiated to release the stress energy [4, 5]. Additionally, the local high thermal stress caused by the defects, like grain boundaries and holes, might be another reason of the appearance of crack.

Conclusion

The phase structure and surface morphology of Al_2O_3 ceramic under IPIB irradiation were investigated in this work. γ-Al_2O_3 was formed from α-Al_2O_3 directly because of the rapid re-solidification and thermal stress caused by IPIB irradiation. The component of γ-Al_2O_3 increased with the increase of pulse number of IPIB irradiation. The micro verrucate structure disappeared due to the surface tension during liquid stage of ceramic under IPIB irradiation. Meanwhile, micro-holes and cracks appeared on the surface of samples after IPIB irradiation. The edge of micro-holes turned out to be rounder and the quantity of micro-holes decreased with more pulses' irradiation.

References

1. Le X.Y., Zhao W.J., Yan S., Han B.X. Numerical analysis of thermodynamical process in the thin metal samples irradiated by IPIB. *Curr. Appl. Phys.* 2001; (1): 219-223. https://doi.org/10.1016/ S1567-1739(01)00022-0.
2. Le X.Y., Zhao W.J., Yan S., Han B.X., Xiang W. The thermodynamical process in metal surface due to the irradiation of intense pulsed ion beam. *Surf. Coatings Technol.* 2002; 158-159: 14-20. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00199-8.
3. Cao S., Pedraza A.J., Lowndes D.H., Allard L.F. γ-Al_2O_3 formation from pulsed-laser irradiated sapphire. *Appl. Phys. Lett.* 1994; 65: 2940-2942. https://doi.org/10.1063/1.112960.
4. Shen J., Shahid I., Yu X., Zhang J., Zhong H.W., Yu X., Huang W.Y., Liang G.Y., Cui X.J., Yan S., Zhang X.F., Le X.Y. Surface exfoliation analysis on single-crystal silicon under compressed plasma flow action. *Laser Part. Beams.* 2018; 36: 129-135. https://doi.org/10.1017/S026303461800006X.
5. Shen J., Shahid I., Yu X., Zhang J., Zhong H., Cui X., Liang G., Yu X., Huang W., Yan S., Zhang G., Zhang X., Le X. Fracture analysis of surface exfoliation on single crystal silicon irradiated by intense pulsed ion beam. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 2017; 413: 6-12. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017. 09.031.

HEATING OF MATERIALS WITH A WIDE CLASS OF PULSED ELECTRON BEAMS

Alexey Markov, and Eugene Yakovlev
Tomsk Scientific Center SB RAS,
10/4 Akademichesky Ave., 634055 Tomsk, Russia, a.markov@hq.tsc.ru, e.yakovlev@hq.tsc.ru

In this work, based on the introduced heating type criterion, we analyze the temperature modes induced by pulsed electron beams (PEBs) in a wide range of their parameters. Mainly, we have focused on the investigation of material melting threshold representing both power or/and energy density of PEBs. Computer simulation of the dynamics of temperature fields under irradiation with PEBs has been carried out using the 'HEATPACK-1.0' software package. The U accelerating voltages have been varied in a wide range from 10^3 up to 10^6 V when studying the MMT. It has been established that at low U levels (heating type criterion $\gamma \ll 1$), EMMT increases with rising the τ pulse duration but at high U levels ($\gamma \gg 1$), EMMT decreases with rising the τ pulse duration. Moreover, based on the heating type criterion approach a simple classification of the sources of PEBs can be proposed.

Keywords: pulsed electron beam; material melting threshold; heating type criterion; temperature modes.

Introduction

Recently, sources of pulsed electron beams (PEBs) have been widely used for different purposes in materials science, medicine, and others industries [1-4]. According to the presented data, there are a lot of kinds of PEBs being utilized for materials modification including homogenizing of the surfaces of metallic and non-metallic materials, forming surface alloys, generating microwave or X-ray radiation, sterilizing medical materials, processing plant seeds, etc. The names of some existing PEB source and their key parameters, in particular, *U* accelerating voltages and τ pulse durations are presented in [5-10].

As follows from the presented data, the *U* accelerating voltages may vary from 5 up to 1000 kV, i.e. the minimum and maximum values differ by 200 times, while the τ pulse durations evolve from 0.05 up to 300 μs, i.e. by a factor of 6000. Undoubtedly, such sources of PEBs initiate thermal processes in targets that differ in parameters and dynamics. It is interesting to consider benchmarks that would make it possible to understand the nature of processes occurring under irradiation of a particular target and the possibility of using a beam for certain applications. It should depends on the parameters of both the beam and the target.

In processing of metallic materials with PEBs, the initial melting mode is one of the well-known and widely applied for a number of practical purposes, such as surface smoothing or detecting of contaminants on the irradiated surface. The mode of initial melting for a particular material is determined by the parameters of PEBs. However, the power density of PEBs absorbed by the target in the mode of initial melting, called the material melting threshold (MMT), is already a characteristic of the substance. Among other things, the MMT (in some cases, we use energy MMT or EMMT) can be used as a kind of reference point for a comparative analysis of the effects of different PEBs on the same material. Respectively, the research aim has been to analyze the temperature modes induced by PEBs in a wide range of their parameters.

Materials and Methods

Computer simulation of the dynamics of temperature fields under irradiation with PEBs has been carried out using the 'HEATPACK-1.0' software package. In this case, a one-dimensional non-stationary heat equation has been solved numerically with a mixed surface and volume heat sources, considering the energy loss of an electron beam in an irradiated target. The initial temperature of the target was assumed to be room temperature. The target rear side has been sup-posed to be thermally insulated. The melting process has been simulated by the effective specific heat method. However, in this study, the parameters of PEBs have been chosen so that the tar-

get surface temperature reached the melting point by the end of a pulse and does not exceed it.

In computer simulation, rectangular-shaped pulses have been considered, during the pulse duration τ at constant both U(t) accelerating voltage and j(t) current density. The U accelerating voltages have been varied in a wide range from 10^3 up to 10^6 V when studying the MMT.

Numerous materials have been considered as targets, the list of which includes Mg, Be, Al, Ti, BaseM, Cr, Fe, Ni, Cu, Zr, Mo, Ag, and W. The BaseM material is a virtual pseudo-metal that does not exist in nature. Its properties are collective and close to some average values of a wide class of real metals and alloys. Its MMT values have been used as measuring units, against which those of other materials have been calculated to facilitate comparison.

Results and Discussion

Let's introduce the heating type criterion as follows:

$$\gamma = \frac{r}{r_{th}}. \qquad (1)$$

The heating type criterion enables to understand the nature of thermal processes occurring in a target of a particular material under irradiation with PEBs.

Obviously, the following three options are possible: $\gamma \gg 1$, which means that we have the volume heating; $\gamma \sim 1$ which means that we have the mixed heating; and $\gamma \ll 1$ which means that we have the surface heating.

Let us find an expression for the heating type criterion in a case of target irradiation with PEBs. Firstly, an r_{th} thickness should be assessed for the layer heated via thermal conduction during a pulse duration. It can be written based on the $\Delta T(0,\tau) \gg \Delta T r_{th},\tau)$ condition and taking into account the temperature field expression for the case of surface heating

$$r_{th} = 2\sqrt{a\tau}. \qquad (2)$$

Then, substituting formulas (2) and the well-known expression for the depth of penetration of electron in target into expression (1), the dependence of the γ heating type criterion can be obtained. It follows from expression obtained the that γ values are positive in all cases. If the target material is irradiated with different types of PEBs, the γ values are the same if the U^3/τ=const condition is met. Thus, a pulse duration has to be increased by 8 times when a U accelerating voltage is doubled.

Since MMT depends on the *U* accelerating voltage as the $U^{\frac{3}{2}}$ power function for the $\gamma \gg 1$ case, it has been interesting to follow the change in both EMMT and MMT over the entire *U* range of the studied sources of PEBs. Fig. 1 shows the calculated EMMT curves obtained using the 'HEATPACK-1.0' software package for the BaseM material at three different τ pulse durations. Also, dashed lines indicate curves calculated using analytical expressions for the $\gamma \gg 1$ and $\gamma \ll 1$ cases, respectively. In addition, arrows indicate the points on the curves corresponding to certain γ values. It can be concluded that the agreement between the calculated and analytical curves is satisfactory.

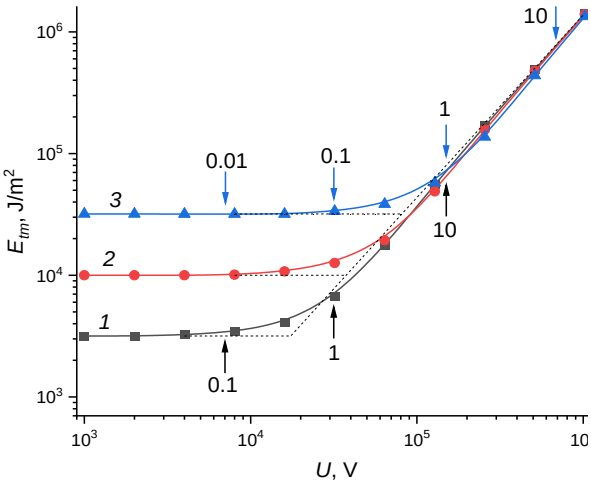


Fig. 1. The EMMT versus *U* accelerating voltage dependences. Curves (*1*)–(*3*) for τ=0.1, 1 and 10 μs, respectively

It follows from Fig. 1 that EMMT changes by an order of magnitude as the τ pulse duration increases, from 3.2×10^3 J/cm^2 at τ=0.1 μs up to 3.2×10^4 J/cm^2 at τ=10 μs, at low U values. However, the difference between the EMMT levels decreases with increasing the U accelerating voltage, and they cease to depend on the pulse duration starting from a certain U

value.

Moreover, we can conclude that Fig. 1 presents a good algorithm for satisfactorily estimating EMMT for both any materials and any PEBs. It suffices, using analytical formulas to draw two straight lines, which, as we can see, describe EMMT well in all ranges, except for the $\gamma \in [0.1;1]$ interval. As for this interval, EMMT can be predicted by any known interpolation method.

As for the calculated MMT curves for the same pulse durations as shown in Fig. 1. It can be concluded from the obtained data that the MMT behavior is completely different: the variations between its levels do not decrease, but increases with rising the U accelerating voltage. In contrast to EMMT, MMT reduces with rising the pulse duration.

Conclusions

1. Both MMT and EMMT have been calculated over the wide ranges of U accelerating voltages and τ pulse durations. At low U levels ($\gamma \ll 1$), EMMT increases with rising the τ pulse duration. The longer the τ pulse duration, the more energy is transmitted into a target bulk and the more it needs to be input to the surface layer. At high U levels ($\gamma \gg 1$), heat removal into the target bulk does not occur. Therefore, only the fact of accumulation of a given amount of energy becomes important, regardless of the τ pulse duration.

2. It was established that to calculate MMT and EMMT for any both materials and PEBs, it is sufficient to use analytical formulas and interpolate the data within the $\gamma \in [0.1;1]$ interval.

References

1. Koval N.N., Ivanov Y.F. Nanostructuring of surfaces of metalloceramic and ceramic materials by electron-beams. *Russian Physics Journal* 2008; 51(5): 505-516.
2. Koval N.N., Koval T.V., Krysina O.V., Ivanov Y.F., Teresov A.D., Moskvin P.V., et al. Experimental Study and Mathematical Modeling of the Processes Occurring in ZrN Coating/Silumin Substrate Systems under Pulsed Electron Beam Irradiation. *Coatings* 2021; 11(12): 1461.
3. Krysina O.V., Teresov A.D., Moskvin P.V., Koval N.N., Ivanov Yu. F., Akhmadeev Yu. H., et al. Variation in the Local Material Temperature During Electron Beam Treatment and its Influence on the Modified Layer Properties. *Russian Physics Journal* 2019; 62(7): 1139-1146.
4. Geng Y., Chen X., Konovalov S., Panchenko I., Ivanov Yu., Deev V., et al. Ultrafast microstructure modification by pulsed electron beam to enhance surface performance. *Surface and Coatings Technology* 2022; 434: 128226.
5. Ozur G.E., Proskurovsky D.I. Generation of Low-Energy High-Current Electron Beams in Plasma-Anode Electron Guns. *Plasma Physics Reports* 2018; 44(1): 18–39.
6. Ozur G., Proskurovsky D., Rotshyein V., Markov A. Production and application of low-energy, high-current electron beams. *Laser and Particle Beams* 2003; 21(2): 157-174.
7. Markov A., Yakovlev E., Petrov V. Formation of Surface Alloys with a Low-Energy High-Current Electron Beam for Improving High-Voltage Hold-Off of Copper Electrodes. *IEEE Transactions on Plasma Science* 2013; 41(8): 2177-2182.
8. Dong C., Wu A., Hao S., Zou J., Liu Z., Zhong P., et al. Surface treatment by high current pulsed electron beam. *Surface and Coatings Technology* 2003; 163-164: 620-624.
9. Fedorov S.V., Pavlov M.D., Okunkova A.A. Effect of structural and phase transformations in alloyed subsurface layer of hard-alloy tools on their wear resistance during cutting of high-temperature alloys. *Journal of Friction and Wear* 2013; 34: 190-198.
10. Fetzer R., An W., Weisenburger A., Mueller G. Pulsed electron beam facility GESA-SOFIE for in-situ characterization of cathode plasma dynamics, *Vacuum* 2017; 145: 179-185.

MODELING OF TEMPERATURE FIELDS AND TRACK FORMATION IN INDIUM ANTIMONIDE DURING IRRADIATION WITH HIGH-ENERGY KRYPTON IONS

E.V. Teterukov, V.V. Uglov, A.K. Kuleshov, E.A. Kolesnikova, D.P. Rusalsky
Belarusian State University,
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, kuleshak@bsu.by

The paper focuses on the radiation heating of crystal structure and track formation in indium antimonide to radiation of high-energy krypton ions. The simulation performed showed a significant radiation heating of the electronic and, as a consequence, of the atomic subsystem. It has been shown that for short time the substance recrystallizes with the relaxation of point defects and the formation of an ion track.

Keywords: indium antimonide; ion irradiation; radiation heating; molecular dynamics.

Introduction

Miniature Hall elements based on indium antimonide heteroepitaxial films are used to manufacture a wide range of sensors. It is promising to use such sensors for space instrumentation, since their properties are stable at ultralow temperatures. The impact of high-energy space ions (hundreds of MeV) can lead to various types of radiation damage to sensors. The strongest influence is exerted by the formation of bulk defects in the crystalline film of the sensor in the form of "tracks", which is determined by strong radiation heating and accompanying defect formation processes. As a result, macrostresses arise, the mobility of charge carriers decreases, the resistance of the films increases, and the properties of the sensors change.

Thus, the actual goal of this work is the modeling of temperature fields and sizes of track formation in films of indium antimonide upon irradiation with krypton ions with an energy of 145 MeV.

Materials and methods

The theoretical object was the InSb subjected to irradiation with high-energy Kr ions. The irradiation parameters were: bombarding ion energy – 145 MeV, irradiation temperature – 300 K. Simulation in the SRIM program was used to quantify the magnitude of ionization and nuclear losses. The ion track size was estimated using the LAMMPS software package.

Results and discussion

Modeling in SRIM showed that the value of ionization losses exceeds the value of nuclear losses by a factor of ~ 125. Consequently, the dissipation of ion energy occurs predominantly on the electronic subsystem, due to which, during irradiation, significant radiation heating is observed and, as a result, intensive formation of defects, melting, and sublimation of the material near the track [1].

Since the SRIM code does not take into account the heating of the electronic subsystem in the framework of the two-temperature model and, therefore, does not take into account a significant part of the defects generated in the region of radiation heating, the following formula was used to estimate the temperature in the region near the track surface:

$$T(r,x,t) = T_0 + \frac{\frac{dE(x)}{dx_e} + \frac{dE}{dx_n}}{4\pi\chi}\frac{e^{-\frac{r^2}{4\pi Dt}}}{t}, \quad (1)$$

where r – distance from track surface, x – depth, t – time, T_0 – ambient temperature, $\frac{dE}{dx_n}$ and $\frac{dE}{dx_e}$ – nuclear and ionization losses respectively, χ – coefficient of thermal conductivity, D – heat diffusion coefficient [1].

In contrast to nuclear losses, the value of ionization losses depends on the energy and, consequently, on the depth x. To take this into account, the model proposed by the authors of [2] was used. In particular, it is assumed that the value of ionization losses is proportional to the root of the particle energy:

$$\frac{dE}{dx}_e = \lambda E^{\frac{1}{2}}, \qquad (2)$$

The coefficient λ is determined using a linear approximation of the data obtained from the TRIM program. The numerical values of the coefficients included in the equation 1 and 2 are presented in table 1.

Table 1. Numerical values of coefficients for equations 1 and 2

$\frac{dE}{dx_n}$, J·m^{-1}	$5.67 \cdot 10^{-9}$
D, m^{2}s^{-1}	$0.16 \cdot 10^{-4}$
χ, W·m^{-1}·K^{-1}	18
λ, J$^{1/2}$m^{-1}	0.16
E_0, J	$2.32 \cdot 10^{-11}$
T_0, K	300

Figure 1 shows the temperature distributions near the ion track depending on the depth and distance from the track surface. It can be seen from the data in Figure 1a that the temperature near the track surface can reach $9 \cdot 10^4$ K, which can lead not only to the melting of the material, but also to the transition to a gaseous state [1]. When passing 10^{-10} s, the temperature near the track is almost equal to the ambient temperature (Fig. 1b). At this stage, the substance recrystallizes inside the track [1], as a result of which transverse and longitudinal mechanical stresses arise along the boundary with the damaged layer [3].

Figure 2 shows the simulation results in the LAMMPS program. The simulation used a 16.2×16.2×1.3 nm cell with periodic boundary conditions.

The modeling took place in 2 stages. At the first stage, the cell is thermalized at a temperature of 300 K for $2 \cdot 10^{-11}$ s. The next step is cell annealing: the atoms in the center of the cell are given a temperature distribution corresponding to the distribution near the track surface (Fig. 1a).

It can be seen from the obtained data (Fig. 2) that recrystallization of the substance took place in 10^{-10} s with the relaxation of 92% of point defects and the formation of an ion track with a size of 7.2×4.8 nm. At the same time, the temperature near the track became equal

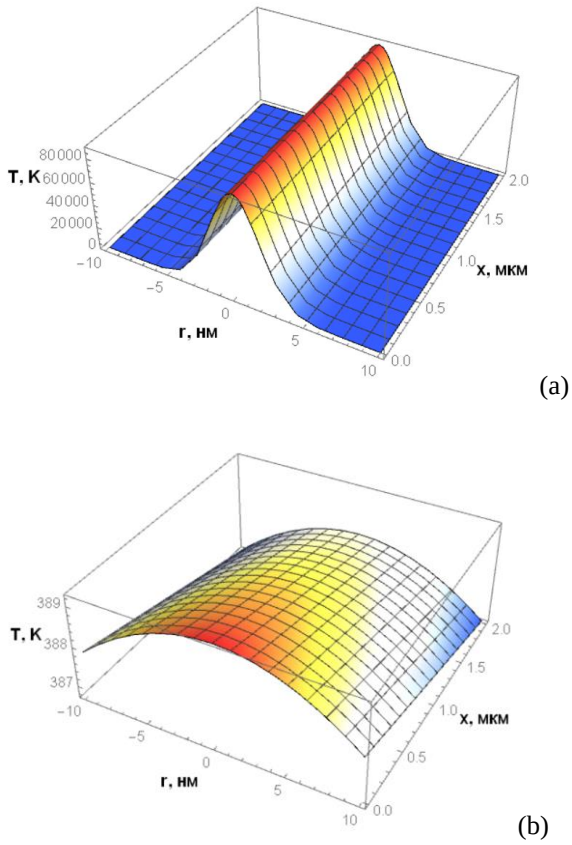


Fig. 1. Temperature distribution near the ion track as a function of depth (x) and distance from the track surface (r) at time (t): (a) – 10^{-13} s; (b) – 10^{-10} s

to the ambient temperature (Fig. 2d).

Note that during experimental irradiation of InSb heteroepitaxial films on GaAs substrates with krypton ions with an energy of 145 MeV and fluences of 10^{12} and $5 \cdot 10^{12}$ cm^{-2}, a significant increase in macrostresses was found [4]. It is assumed that this is due to an increase in volumetric defects in the form of "tracks" with an increase in the dose of irradiation with krypton ions.

Conclusion

Modeling of temperature fields and sizes of ion tracks during irradiation with krypton ions with an energy of 145 MeV in indium antimonide films was carried out using an analytical solution of the heat equation in the framework of a two-temperature model and the SRIM and LAMMPS programs.

As a result, it was shown that at a time after irradiation t = 10^{-13} s, the temperature near the track is $9 \cdot 10^4$ K. It was also found that within

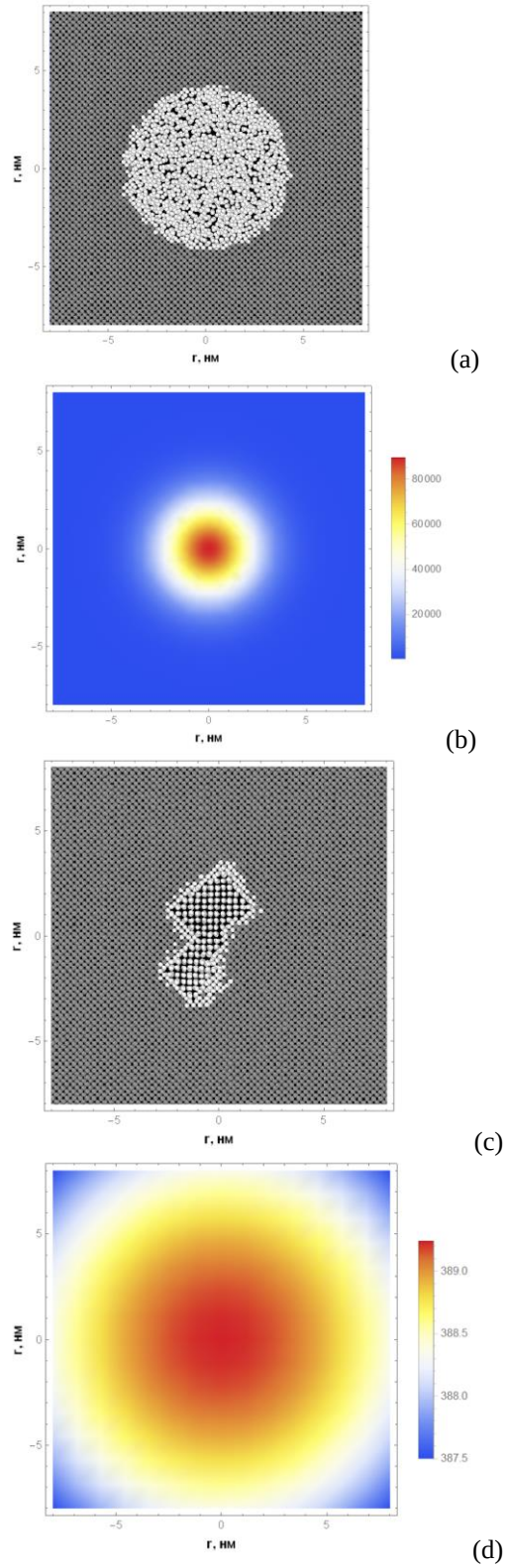


Fig. 2. A cell of atoms (a, c) and the corresponding temperature distribution (b, d) at time: (a, b) – $2 \cdot 10^{-13}$ s; (c, d) – 10^{-10} s

10^{-10} s, the substance recrystallization occurs with relaxation of 92% of point defects and the formation of an ion track with a size of 7.2× 4.8 nm.

The work was supported by the State Program of the Scientific Researches «Materials science, new materials and technologies» under the assignment 1.3.2 «Radiation-resistant heteroepitaxial structures of indium antimonide on gallium arsenide substrates».

References

1. Uglov V.V., Kvasov N.T., Komarov N.D., Safronov I.V. Mass transfer in irradiated materials. *Russian Physics Journal* 2019; 62(4): 687-690.
2. Duffy D.M., Rutherford A.M. Including the effects of electronic stopping and electron–ion interactions in radiation damage simulations. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2006; 19: 11.
3. T. van Dillen, Polman A., Onck P.R., E. van der Giessen. Anisotropic plastic deformation by viscous flow in ion tracks. *Physical Review. B: Condensed Matter and Materials Physics* 2005; 71: 024103.
4. Teterukov E.V., Kolesnikova E.A. Vliyanie vysokoenergeticheskogo oblucheniya ionami kriptona na elektricheskie svoystva plenok antimonida indiya, sintezirovannykh metodom vzryvnogo termicheskogo ispareniya. [Effect of high-energy krypton ions irradiation on the electrical properties of indium antimonide films synthesized by explosive thermal evaporation]. V kn.: Gachko G. A., redactor. Materialy XXVIII mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii aspirantov, magistrantov i studentov «Fizika kondensirovannogo sostoyaniya» [Elektronnyy resurs] (13-14 aprelya 2023 g.), g. Grodno. Grodno: GrGU; 2023: 117-120 (in Russian).

EFFECT OF NITROGEN ION IMPLANTATION ON THE ELAVATED TEMPERATURE FATIGUE OF SHOT-PEENED TITANIUM ALLOY

Yiming Wang, Xin Wang, Chunling Xu, Bo Yu
Surface Engineering Institution, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Huanshancun, Haidian District, Beijing, China,
corresponding author: rasheed990918@163.com (Prof. Xin Wang)

This study focuses on the influence of nitrogen ion implantation (NII) on the medium-temperature fatigue performance of SP layer. The mean fatigue life of the SP TA15 titanium alloy was increased 27.5 times, furthermore, the median fatigue life of the-NII treated specimen at 500 ◦C for 5 h was increased by a factor of 17, compared with as-received. The SP process produced high-density dislocations and grain refinements in primary the α-phase grains. After heat exposure at 500℃/5h, dislocations and other substructures became reduced and the grains were coarsened. Furthermore, after NII treatment, the same at 500 ◦C for 5 h, a large number of TiN phases were generated so that the high-density dislocations were retained.

Keywords: Aero-engine components; fatigue performance; TA15 titanium alloy.

Introduction

Aero-engine components, made of titanium alloy, service under alternating load and have a risk of fatigue failure. Shot peening (SP) is often applied to improve fatigue strength. However, the peening layer introduced at "room temperature" may relax at elevated temperature during the period of service. This study focuses on the influence of nitrogen ion implantation (NII) on the medium-temperature fatigue performance of SP layer.

Experimental procedure

The material was a forged TA15 titanium alloy. The SP procedure of dog-bone-shaped sample was carried out using a computer-numerical controlled (CNC) SP machine (KX-3000P) and AZB300 beads. The intensity was 0.10 mmA. After SP, two groups of samples were selected for heat exposure (SP-500) and NII with the voltage of 40kV, both at 500℃/5h (Fig. 1).

Results and discussion

Compared to grinding, spherical craters formed by SP can generate lower surface stress concentration coefficients, which is a different result from previous research (Fig. 2).

SP introduced a large amount of plastic deformation, which would recover during 500℃/4h aging; at the same time, the ion implantation process suppressed grain growth during 500 ℃ thermal exposure and retained the plastic deformation generated during SP (Fig. 3).

No.	Name	Status
1	AR	As-received
2	SP	Treated by SP
3	SP-500	Treated by SP, and then treated by a thermal exposure at 500 °C for 5 h
4	SP-N-500	Treated by SP, and then treated by NII at 500 °C for 5 h

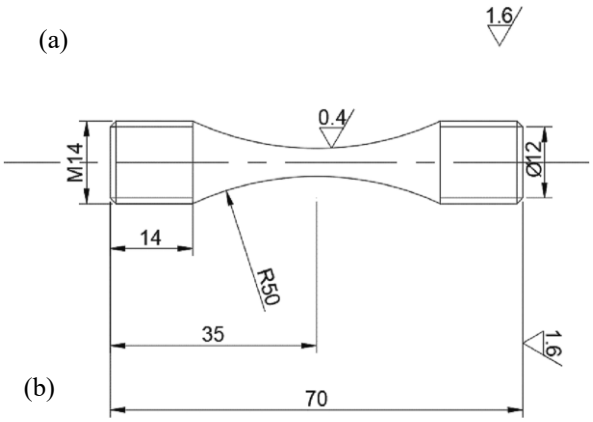


Fig. 1. 4 surface states of this research (a) and the drawing of dog-bone sample (b)

Table 1. Surface rougness and stress concentration factors for the TA15 titanium alloys treated by AR, SP, SP-500, and SP-N-500

Specimens	S_a/μm	$\overline{H}$/μm	$\overline{D}$/μm	K_{st}
AR	0.629	1.47	19.66	1.137
SP	0.489	0.90	19.66	1.073
SP-500	0.495	0.87	14.96	1.099
SP-N-500	0.633	0.90	22.93	1.059

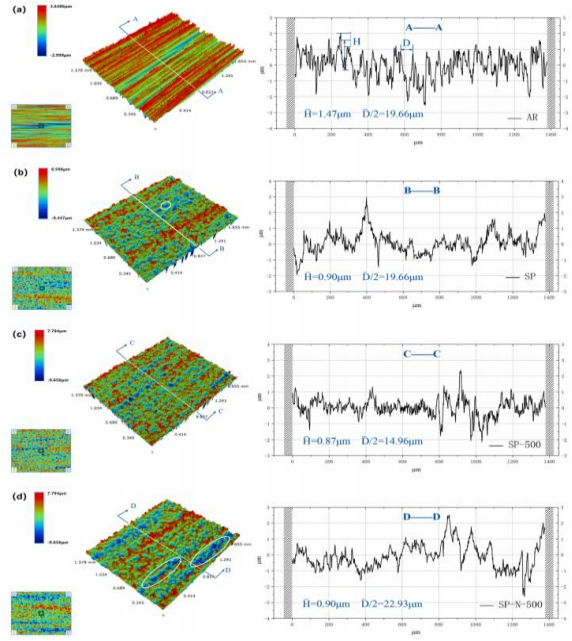


Fig. 2. Surface morphology after four states

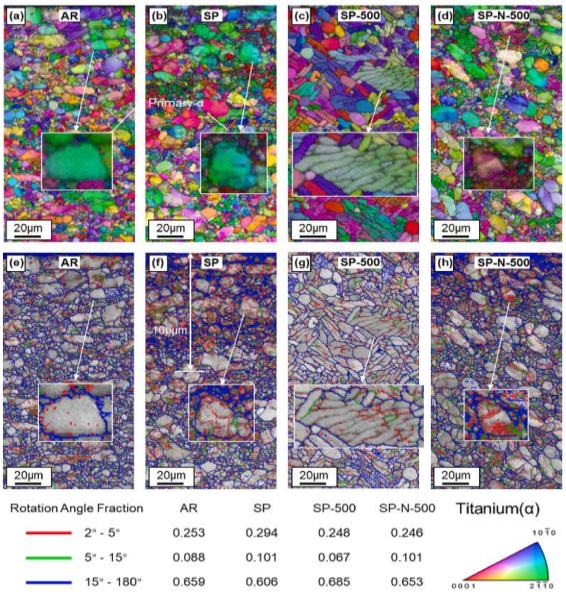


Fig. 3. Surface mmicrostructures of four states by EBSD

SP introduced a large amount of plastic deformation, which would recover during 500℃/4h aging; while the NII process suppressed grain growth and retained the plastic deformation generated during SP (Fig. 3).

After SP, NII generated nitride hard phases and retain larger compressive residual stress at a certain depth compared with aging after SP, which were all fatigue strengthening factors.

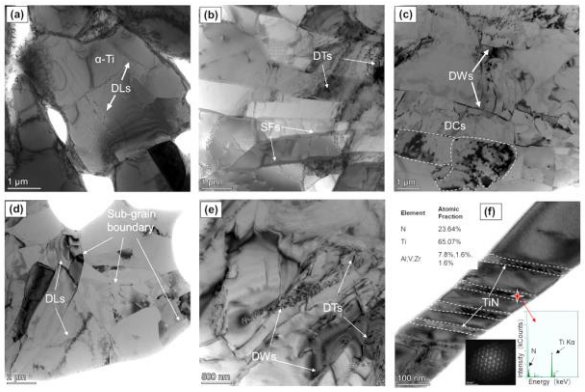


Fig. 4. Surface microsturctures of four states by TEM

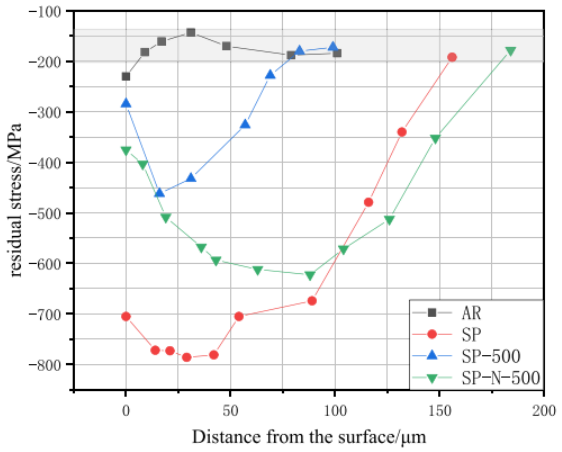


Fig. 5. Surface residual stress profiles

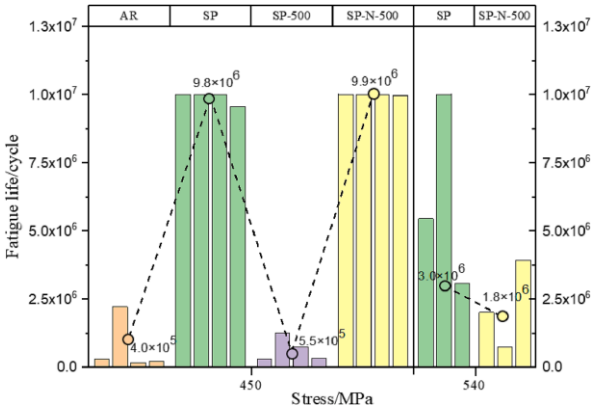


Fig. 6. the fatigue lives of the 4 surface states

Compared with the AR sample, the fatigue life of the SP sample increased by 23.5 times (Fig. 6). However, after 500℃/5h thermal exposure, the life is comparable to AR sample, indicating that thermal exposure eliminates the fatigue strengthening effect. When NII was also performed at 500 ℃/5h, fatigue life still increased by 17 times which

declare that NII improves the thermal stability of shot peening anti-fatigue effects.

Conclusion

(1) The mean fatigue life of the SP TA15 titanium alloy was increased 27.5 times, furthermore, the median fatigue life of the-NII treated specimen at 500 ◦C for 5 h was increased by a factor of 17, compared with as-received.

(2) The SP and NII reduced the local stress concentration coefficient (Kst).

(3) The SP process produced high-density dislocations and grain refinements in primary the α-phase grains. After heat exposure at 500℃/5h, dislocations and other substructures became reduced and the grains were coarsened. Furthermore, after NII treatment, the same at 500 ◦C for 5 h, a large number of TiN phases were generated so that the high-density dislocations were retained.

Acknowledgement

This study was supported by the National Science and Technology major projects (J2019-VII-0015-0155) and National Natural Science Foundation of China (No. 52271076).

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ТРАНСФОРМАЦИЮ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ДЕФЕКТОВ В HPHT АЛМАЗАХ

И.И. Азарко[1)], Ю.В. Сидоренко[1)], И.А. Карпович[1)],
О.В. Игнатенко[2)], Г.В. Шаронов [3)], Г.А. Гусаков[3)]
[1)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь
[2)]*НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки 17, Минск 220072, Беларусь*
[3)]*Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем имени Севченко, ул. Курчатова 7, Минск 220045, Беларусь*

Исследовано влияние постростового энергетического воздействия на дефектно-примесную структуру монокристаллов HPHT-алмазов, выращенных в системе Ni-Fe-C. Показано, что на интенсивность сигнала электронного парамагнитного резонанса от азотсодержащих дефектов оказывает сильное влияние зарядовое состояние дефектной системы в исследуемых кристаллах. Установлено, что концентрация парамагнитных NN- центров линейно растет с ростом концентрации P1 центров.

Ключевые слова: электронное облучение; кристаллы алмаза; ЭПР; спектры поглощения.

EFFECT OF ELECTRON IRRADIATION ON THE TRANSFORMATION OF NITROGEN-CONTAINING DEFECTS IN HPHT DIAMONDS

I.I. Azarko[1)], Yu.V. Sidorenko[1)], I.A. Karpovich[1)],
O.V. Ignatenko[2)], G.V. Sharonov[3)], G.A. Gusakov[3)]
[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, azarko@bsu.by*
[2)]*Scientific and Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus,*
17 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus, ignatenko@physics.by
[3)]*Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University,*
7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, gga68@rambler.ru

The effect of post-growth energy exposure on the defect-impurity structure of single crystals of HPHT-diamonds grown in the Ni-Fe-C system has been studied. It is shown that the intensity of the electron paramagnetic resonance (EPR) signal from nitrogen-containing defects is strongly affected by the charge state of the defect system in the crystals under study. This effect is apparently the main reason for the observed difference in the results of measuring the nitrogen impurity concentration in diamond crystals by optical methods and by the electron EPR method. It has been found that the concentration of paramagnetic NN centers increases linearly with the concentration of P1 centers.

Keywords: electronic irradiation; diamond crystals; electron paramagnetic resonance; absorption spectra.

Введение

В последнее время наблюдается неуклонный рост применения монокристаллов синтетического алмаза (HPHT-алмазы) для сверхточной обработки изделий из современных конструкционных композиционных материалов и для изготовления различных оптоэлектронных устройств. Конкретные области применения HPHT-алмазов во многом определяются их примесным составом. Как и в природных кристаллах, основной неконтролируемой примесью в синтезированных алмазах является азот [1]. Поэтому надежная диагностика этой примеси является важным элементом технологии. Ранее [2, 3] нами было обнаружено, что измерения концентрации примеси азота в кристаллах алмаза, производимы оптическими методами и методом ЭПР, дают различные результаты. Причем эти различия существенно зависят от примесного состава исследуемого кристалла. Было высказано предположение о том, что на интенсивность сигнала ЭПР оказывает сильное влияние зарядовое состояние де-

фектной системы в исследуемых кристаллах [3]. Целью данной работы является проверка этого предположения.

Методика эксперимента

Монокристаллы НРНТ-алмазов, синтезированных в системе $Ni_{0.7}Fe_{0.3}$ – С при давлении 5.5 ГПа и температурах в интервале от 1650 до 1820 К, исследовались методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре Е-112 (Varian, США), работающем в Х-диапазоне при комнатной температуре. Концентрация ПМЦ определялась методом сравнения с эталоном, в качестве которого использовался аттестованный образец угольного порошка с концентрацией центров, g-фактор определялся по известным значениям g-факторов эталонных линий в спектре ЭПР ионов Mn2+ в порошке MgO.

Для воздействия на дефектную структуру НРНТ-алмазов использовались радиационно-термическая обработка и химическое травление. Облучение образцов проводилось потоком быстрых электронов с энергией 6 МэВ на линейном ускорителе НПЦ НАН Беларуси по материаловедению. После облучения образцы отжигались в вакууме при Т = 1073 К в течении 1 часа. Химическое травление производилось в расплаве KNO_3 при Т = 1023 К в течении 2 часов.

Результаты и их обсуждение

Для исходных монокристаллов синтетического алмаза были записаны спектры ЭПР с сигналами, соответствующими одиночным атомам азота в положении замещения (Р1-центр), отрицательно заряженным ионам никеля в положении замещения Ni_s^- (дефект W8) [4,5], а также NN-центру (обменно-связанные пары атомов азота, расположенные не в соседних замещающих положениях).

Концентрация Р1-центров уменьшается с ростом температуры синтеза в диапазоне $(2\text{-}3)\cdot10^{19}$ $см^{-3}$. На рисунке 1 представлена зависимость количества концентрации NN- центров от концентрации Р1 центров в серии НРНТ-алмазов, синтезированных в интервале температур 1650–1820 К. На вставке зависимости концентрации ПЦ Р1 и N-N от температуры синтеза. В целом, наблюдается линейная корреляция между количеством одиночных и парных азотсодержащих дефектов.

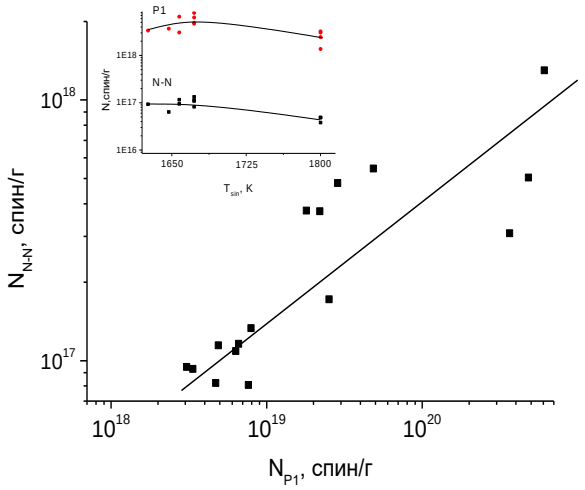


Рис. 1. Зависимость концентрации NN- центров от концентрации Р1 центров в серии НРНТ-алмазов, синтезированных в интервале температур 1480–1800 К. На вставке зависимости концентрации ПЦ Р1 и NN-центров от температуры синтеза

Ранее было показано, что в НРНТ-алмазах концентрация одиночных атомов азота в положении замещения, определенная методом ЭПР (Р1-центр), ниже, чем концентрация аналогичных дефектов, определенная методом ИК-спектроскопии (С-дефект) [3]. Возможно, в оптический сигнал вносят вклад и обменно-связанные пары атомов азота.

Облучение ускоренными электронами (рис. 2) приводит к росту концентрации ПЦ Р1 и N-N. В результате последующего вакуумного отжига НРНТ-алмазов концентрации Р1-центров и NN-центров уменьшаются (рисунок 3) и их значения возвращаются к значениям, зафиксированным для исходного образца.

Облучение ускоренными электронами не может увеличить концентрацию примеси азота в НРНТ-алмазах. Вместе с тем известно, что β-облучение приводит к возбуждению электронной подсистемы

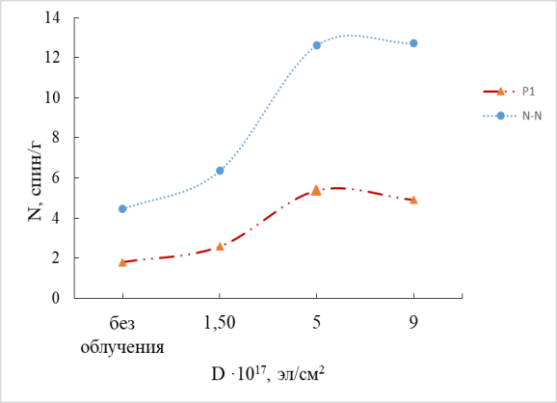


Рис. 2. Зависимости концентраций парамагнитных центров HPHT-алмазах от дозы облучения ускоренными электронами с энергией 6 МэВ (Концентрации P1 домножить на 1E18, а NN – на 1E16)

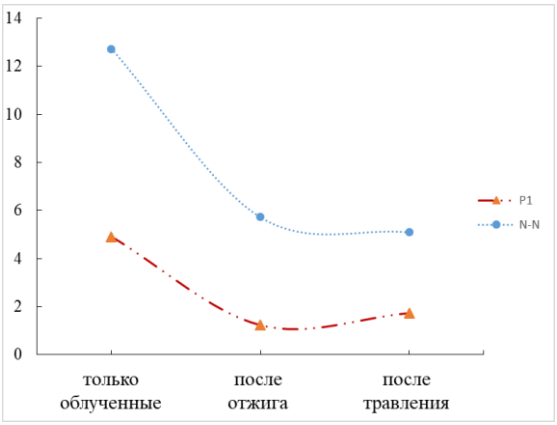


Рис. 3. Изменение концентрации парамагнитных центров в облученных HPHT-алмазах после отжига и после травления в селитре (Концентрации P1 домножить на 1E18, а NN – на 1E16)

образца, а последующий термический отжиг к ее релаксации. Таким образом, наблюдаемый 3-х кратный рост ЭПР сигнала P1 центров в результате облучения и его возврат к исходным значениям при последующем отжиге может быть вызван только изменением зарядового состояния ПЦ или их ближайшего окружения.

Заключение

Исследовано влияние пострстового энергетического воздействия на дефектно-примесную структуру монокристаллов HPHT-алмазов. Подтверждено высказанное нами ранее предположение о том, что на интенсивность сигнала ЭПР оказывает сильное влияние зарядовое состояние дефектной системы в исследуемых кристаллах. Этот эффект, по-видимому, является основной причиной наблюдаемого различия результатов измерения концентрации примеси азота в кристаллах алмаза, производимы оптическими методами и методом ЭПР.

Библиографические ссылки

1. Винс В.Г., Елисеев А.П., Сарин В.А. Физические основы современных методов облагораживания природных алмазов и бриллиантов. *Драгоценные металлы. Драгоценные камни* 2009; (3): 183 с.
2. Гусаков Г.А., Лапчук Н.М., Мудрый А.В., Федорук Г.Г. Оптические и парамагнитные свойства монокристаллов синтетического алмаза с низким содержанием азота. *Журн. прикл. спектроскопии* 2003; 70(3): 392-395.
3. Азарко И.И., Сидоренко Ю.В., Карпович И.А., Коновалова А.В., Шаронов Г.В., Гусаков Г.А. Влияние электронного облучения на никельсодержащие дефекты в алмазе. В кн. Углов В.В., гл. редактор. Материалы 14-й Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом» (21–24 сентября 2021 г.) г. Минск. Минск: Издательский центр БГУ; 2021: 132-136.
4. Zaitsev A.M. Optical Properties of Diamond: A Data Handbook. Berlin: Springer; 2001. 502 p.
5. Collins A.T., Kanda H., Isoya J., Ammerlaan C.A.J., van Wyk J.A. Correlation between optical absorption and EPR in high-pressure diamond grown from a nickel solvent catalyst. *Diamond and Related Materials* 1998; (7): 333-338.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ CoCrFeNi И CoCrFeMnNi, ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ HE^{2+}

Б.С. Аманжулов[1), 2)], И.А. Иванов[1), 3)], А.Е. Рыскулов[1)],
А.Е. Курахмедов[1)], Е.О. Унгарбаев[1), 2)]
[1)]*Институт ядерной физики, ул. Ибрагимова 1, Алматы 050032, Казахстан,*
igor.ivanov.inp@gmail.com, ryskulov_nbd@mail.ru, kurahmedov.alisher@gmail.com
[2)]*Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева,*
ул. Сатпаева 2, Астана 010008, Казахстан, amanzhulov_bs_1@enu.kz, ye1.7ung@gmail.com
[3)]*Лаборатория инженерного профиля, Евразийский национальный университет*
им. Л. Н. Гумилева, пр. Абылай хана 2/1, Астана 010008, Казахстан

Исследованы термодинамические параметры сплавов CoCrFeNi и CoCrFeMnNi в программе HEAPS (The High-Entropy Alloys Predicting Software). CoCrFeNi и CoCrFeMnNi являются средне- и высокоэнтропийными сплавами, соответственно, и имеют стабильные ГЦК фазы. CoCrFeNi является наиболее тугоплавким и имеет большую теплопроводность, а CoCrFeMnNi имеет большую удельную теплоемкость. Согласно расчетам, термодинамические параметры двух сплавов сохраняются при облучении ионами He^{2+} с энергией 40 кэВ с флюенсами 5×10^{16} $см^{-2}$ и 2×10^{17} $см^{-2}$, благодаря устойчивости к сегрегации. Это указывает на теоретически высокое сопротивление ползучести и распуханию при повышенных радиационных дозах и температурах полуплавления. Следует экспериментально проверить термодинамические параметры данных сплавов и влияние на них радиационных дефектов при облучении и нагреве.

Ключевые слова: термодинамические параметры; высокоэнтропийные сплавы; радиационная стойкость; температура плавления; теплопроводность.

THERMODYNAMIC PARAMETERS OF HIGH-ENTROPY ALLOYS COCRFENI AND COCRFEMNNI IRRADIATED BY HE^{2+} IONS

B.S. Amanzhulov[1), 2)], I.A. Ivanov[1), 3)], A.E. Ryskulov[1)],
A.E. Kurakhmedov[1)], Y.O. Ungarbayev[1), 2)]
[1)]*Institute of Nuclear Physics, 1 Ibragimov Str., 050032 Almaty, Kazakhstan,*
igor.ivanov.inp@gmail.com, ryskulov_nbd@mail.ru, kurahmedov.alisher@gmail.com,
[2)]*L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2 Satpayev Str., 010008 Astana, Kazakhstan,*
amanzhulov_bs_1@enu.kz, ye1.7ung@gmail.com
[3)]*Engineering Profile Laboratory, L.N. Gumilyov Eurasian National University,*
2/1 Abylai Khan Ave., 010008 Astana, Kazakhstan

The thermodynamic parameters of CoCrFeNi and CoCrFeMnNi alloys were studied using HEAPS (The High-Entropy Alloys Predicting Software). CoCrFeNi and CoCrFeMnNi are medium-entropy and high-entropy alloys, correspondingly, and have stable FCC phases. CoCrFeNi has higher melting temperature and thermal conductivity, while CoCrFeMnNi has higher specific heat capacity. HEAPS calculation shows that the thermodynamic parameters of both alloys are preserved when irradiated by He^{2+} ions with 40 keV energy and fluences up to 5×10^{16} cm^{-2} and 2×10^{17} cm^{-2} due to resistance to segregation. This indicates their high resistance to creep and swelling at elevated radiation doses and half-melting temperatures. The thermodynamic parameters of these alloys and the influence of radiation defects on them during irradiation and heating should be experimentally studied.

Keywords: thermodynamic parameters; high-entropy alloys; radiation resistance; melting temperature; thermal conductivity.

Введение

Конструкционные материалы ядерных реакторов четвертого поколения должны сохранять целостность и механические свойства при повреждающих дозах радиации около 400 сна (смещений-на-атом) и

температурах 500-800°C в течение более 10 лет [1, 2]. Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) устойчивы к радиационным повреждениям и высоким температурам и могут конкурировать с традиционными сталями [3].

ВЭС – это сплавы из пяти и более металлов, с равными или близкими атомными концентрациями основных элементов не менее 5-35 ат. % [4]. ВЭСы имеют конфигурационную энтропию $\Delta S_{конф} \geq 1.5R$, а для среднеэнтропийных сплавов (СЭС): $1.0 \leq \Delta S_{конф} \leq 1.5R$ [5].

Радиационные ползучесть и сегрегация [2], пустотное распухание [3] проявляются особенно сильно при прохождении порога в 0.3-0.6 T_m, где T_m – температура плавления сплава. Низкая теплопроводность связана с уязвимостью к адиабатическим сдвигам, хотя ВЭС могут быть пластичны и устойчивы за счет локального упорядочивания [6].

Теплопроводность ВЭС ниже, чем в чистых металлах и обычных сплавах из-за больших искажений решетки и рассеяния электронов на дефектах решетки [5]. Поэтому дислокации и точечные дефекты могут изменить теплопроводность ВЭС. Теплопроводность ВЭС обычно мало изменяется с температурой [5], но теплопроводность ГЦК ВЭС NiCoFeCr, NiCoFeCrMn линейно увеличивалась до 2 раз при нагреве с 300 до 1000 К [7].

Цель данной работы – расчет термодинамических параметров, включая энтропию и энтальпию смешения, температуру плавления, теплопроводность сплавов CoCrFeNi и CoCrFeMnNi. Сравнение термодинамических свойств облученных гелием и исходных образцов сплавов поможет изучить зависимость устойчивости к радиационным сегрегации, повреждениям, образованию вторичных фаз от состава ванадиевых СЭС.

Материалы и методы исследования

Образцы сплавов были изготовлены в Пекинском технологическом институте методом дуговой плавки порошков чистых металлов Ni, Co, Fe, Cr, Mn в атмосфере аргона высокой чистоты. Затем был произведен отжиг полученных слитков при температуре 1150°C в течение 24 ч. Образцы также проходили холодную прокатку для уменьшения толщины слитков до 15%, и прошли отжиг при 1150°C в течение 72 ч.

CoCrFeNi и CoCrFeMnNi облучались на циклотроне ДЦ-60 (Астана, Казахстан) ионами He^{2+} с энергией 40 кэВ с флюенсами 5×10^{16} $см^{-2}$ и 2×10^{17} $см^{-2}$. Состав образцов CoCrFeNi, CoCrFeMnNi и глубинное распределение элементов были анализированы на циклотроне ДЦ-60 методом RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) на пучке ионов $^{14}N^{2+}$ с энергией 14 МэВ. Использовался полупроводниковый поверхностно-барьерный Au-Si детектор с площадью 50 $мм^2$ с разрешением энергии детектора ≈11 кэВ. Результаты RBS были обработаны в программе RUMP [8]. Относительная погрешность элементных концентраций сплавов равнялась менее 6%.

Расчеты термодинамических параметров проводились в программе The High-Entropy Alloys Predicting Software (HEAPS) [9].

Результаты и их обсуждение

Для минимизации изменения энергии Гиббса и образования стабильных фаз твердых растворов, ВЭС и СЭС должны соответствовать следующим значениям параметров: размерный фактор $\delta_r<6.6\%$, энтропия смешения ΔS_m характерная для ВЭС/СЭС, $\Omega>1.1$, энтальпия смешения $-15<\Delta H_m<-5$ кДж/моль [5].

HEAPS использовались концентрации элементов, полученные ранее с помощью метода Резерфордовского обратного рассеяния (RBS), и показанные в таблице 1. Концентрация Co равна 29.9 ат.% из-за погрешности.

Параметры в таблице 2 указывают, что CoCrFeNi и CoCrFeMnNi являются средне- и высокоэнтропийными сплавами соответственно, и обладают стабильными фазами. Различия в параметрах связаны с отклонениями в концентрациях, но существенная

Таблица 1. Элементный состав исходных и облученных гелием сплавов NiCoFeCr, NiCoFeCrMn полученных методом RBS [10]

Сплав	Концентрация элементов, ат. %				
	Ni	Co	Fe	Cr	Mn
CoCrFeNi (исходный)	17.9	28.9	26.2	26	–
CoCrFeNi (He^{2+}, 5×10^{16} $см^{-2}$)	19.8	27.5	27.7	25	–
CoCrFeNi (He^{2+}, 2×10^{17} $см^{-2}$)	18.5	31	25	25.5	–
CoCrFeMnNi (исходный)	17.9	22.3	17.9	20	21.9
CoCrFeMnNi (He^{2+}, 5×10^{16} $см^{-2}$)	19.6	18.8	18.3	21.3	22
CoCrFeMnNi (He^{2+}, 2×10^{17} $см^{-2}$)	21	19.7	20.6	18.4	20.3

Таблица 2. Размерный фактор δ, энтальпия смешения ΔH_m, энтропия смешения ΔS_m и параметр Ω для CoCrFeNi и CoCrFeMnNi, расчет в HEAPS при T=300 K

Сплав	ΔS_m. Дж/(моль·К)	δ_r, %	ΔH_m, кДж/моль	Ω
CoCrFeNi	11.39	0.31	-3.51	6.10
CoCrFeMnNi	13.34	3.36	-4.16	5.77
CoCrFeNi [11]	11.53	1.06	-3.75	5.71
CoCrFeMnNi [11]	13.38	0.92	-4.16	5.77

разница в энтропии смешения [11] возможно связана со значениями атомных радиусов.

Таблица 3 показывает, что температура плавления, удельная теплоемкость и теплопроводность CoCrFeNi и CoCrFeMnNi не меняются при облучении гелием, чему способствует устойчивость к радиационной сегрегации элементов.

CoCrFeNi является более тугоплавким сплавом, чем CoCrFeMnNi, чистый никель

Таблица 3. Температура плавления T_m, удельная теплоемкость при постоянном давлении C_p, теплопроводность T_{hc} для CoCrFeNi и CoCrFeMnNi до и после облучения гелием, расчет в HEAPS при T=300 K

Сплав	T_m, K	C_p, Дж/(кг·К)	T_{hc}, Вт/(м·К)
CoCrFeNi (исходный)	1879	443.59	91.5
CoCrFeNi (5×10^{16} $см^{-2}$)	1875	444.30	91.1
CoCrFeNi (2×10^{17} $см^{-2}$)	1876	443.76	91.7
CoCrFeMnNi (исходный)	1796	447.68	73.3
CoCrFeMnNi (5×10^{16} $см^{-2}$)	1801	447.68	72.9
CoCrFeMnNi (2×10^{17} $см^{-2}$)	1794	448.40	74.1

[12] и аустенитная сталь 304 [13]. Наибольшую теплоемкость имеет CoCrFeMnNi, хоть и уступает стали 304 [14]. CoCrFeNi также обладает лучшей теплопроводностью чем CoCrFeMnNi, Ni [12] и сталь 304 [14]. Однако расчетные T_{hc} для ВЭС завышены в 5-6 раз по сравнению с измеренной [7].

Высокие значения теплопроводности данных ВЭС, вероятно, связаны с тем, что большинство параметров в HEAPS рассчитывается, используя правило смесей [9], и не учитывает все особенности микроструктуры ВЭС.

Данные сплавы теоретически более устойчивы к смягчению, распуханию, ползучести при высоких температурах и повреждающих дозах облучения, чем чистый никель и сталь 304. Но пластичность и термодинамические свойства при облучении и нагреве требуют изучения экспериментальными методами.

Заключение

CoCrFeNi и CoCrFeMnNi являются средне- и высокоэнтропийными сплавами

со стабильной ГЦК фазой. Термодинамические параметры двух сплавов теоретически устойчивы к облучению гелием. CoCrFeNi имеет более высокую температуру плавления и, соответственно, порог ухудшения механических свойств, а CoCrFeMnNi превосходит его по теплоемкости. Оба сплава перспективны для изучения механических и термодинамических свойств при высоких повреждающих дозах облучения, и температур.

Данное исследование финансировалось Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (ИРН AP19579188).

Библиографические ссылки

1. Zhang X., Hattar K., Chen Y., Shao L., Li J., Sun C., et al. Radiation damage in nanostructured materials. *Progress in Materials Science* 2018; 96: 217-321.
2. Zinkle S.J., Tanigawa H., Wirth B.D. Radiation and Thermomechanical Degradation Effects in Reactor Structural Alloys. B: Structural Alloys for Nuclear Energy Applications. Elsevier; 2019. 163-210.
3. Zhang Z., Armstrong D.E.J., Grant P.S. The effects of irradiation on CrMnFeCoNi high-entropy alloy and its derivatives. *Progress in Materials Science*. 2022; 123:100807.
4. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., et al. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Adv Eng Mater*. 2004; 6(5):299-303.
5. Gao M.C., Yeh J.W., Liaw P.K., Zhang Y., редакторы. High-Entropy Alloys [Интернет]. Cham: Springer International Publishing; 2016. http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-27013-5
6. Wang R., Duan D., Tang Y., Lei Z., Li S., Chen R., et al. Evading dynamic strength and ductility tradeoff in a high-entropy alloy via local chemical ordering. *Commun Mater.* 2023; 4(1): 25.
7. Jin K., Mu S., An K., Porter W.D., Samolyuk G.D., Stocks G.M., и др. Thermophysical properties of Ni-containing single-phase concentrated solid solution alloys. *Materials & Desig*. 2017; 117: 185-92.
8. Doolittle L.R. Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*; 9(3): 344-51.
9. Martin P., Madrid-Cortes C.E., Cáceres C., Araya N., Aguilar C., Cabrera J.M. HEAPS: A user-friendly tool for the design and exploration of high-entropy alloys based on semi-empirical parameters. *Computer Physics Communications* 2022; 278: 108398.
10. Amanzhulov B., Ivanov I., Uglov V., Zlotski S., Ryskulov A., Kurakhmedov A., и др. Composition and Structure of NiCoFeCr and NiCoFeCrMn High-Entropy Alloys Irradiated by Helium Ions. *Materials* 2023; 16(10): 3695.
11. Yang X., Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Materials Chemistry and Physics*. 2012; 132(2-3):233-8.
12. Brandes E.A., Brook G.B., редакторы. Smithells Metals Reference Book (Seventh Edition). 7-е изд. Oxford, England: Elsevier, Butterworth-Heinemann; 1992.
13. Matsumoto T., Shinoda T., Miyake H., Matsuzaka T., Kanai H. Effect of low-melting-point eutectic on solidification cracking susceptibility of boron-added AISI 304 stainless steel welds. *Welding Journal-Including Welding Research Supplement*. 1995; 74(12):397-S.
14. Valencia J.J., Quested P.N. Thermophysical Properties. B: Viswanathan S., Apelian D., Donahue R.J., DasGupta B., Gywn M., Jorstad J.L., et al. ASM International; 2008. (ASM HANDBOOK). https://doi.org/10.31399/asm.hb.v15.a0005240.

МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ КЛАСТЕРОВ ДЕФЕКТОВ В ИОННО-ОБЛУЧЕННОМ КРЕМНИИ: УСЕЧЕННАЯ ВЕРСИЯ

В.И. Белько
Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, belko@bsu.by

Для моделирования процесса формирования {311}-дефектов в кремнии во время постимплантационного отжига применяется модель, которая состоит из шести обыкновенных дифференциальных уравнений реакции, описывающих динамику свободных междоузлий, малых кластеров междоузлий трех размеров, концентрацию междоузлий в {311}-дефектах и концентрацию {311}-дефектов. Получены концентрации собственных междоузлий в {311}-дефектах в зависимости от времени при типичных значениях температуры отжига. Показано, что данная компактная модель является приемлемой и в то же время намного более экономичной альтернативой для модели, основанной на полной системе уравнений реакции.

Ключевые слова: ионная имплантация; отжиг; собственные междоузлия; {311}-дефекты в кремнии; моделирование.

MODEL OF THE FORMATION OF DEFECT CLUSTERS IN ION-IRRADIATED SILICON: COMPACT VERSION

Viktor Belko
Belarusian State University,
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, belko@bsu.by

To simulate the formation of {311}-defects in silicon during post-implantation annealing, a model is used that consists of six ordinary differential equations that describe the dynamics of free interstices, small clusters of interstices of three sizes, the concentration of interstices in {311} defects, and the concentration of {311 }-defects. The concentrations of intrinsic interstices in {311}-defects in silicon are obtained as a function of time at typical annealing temperatures. It is shown that this compact model is an acceptable and at the same time much more economical alternative to the model based on the full system of reaction equations.

Keywords: ion implantation; annealing; self-interstitials; {311}-defects in silicon; modeling.

Введение

Для успешной разработки и оптимизации технологии изготовления интегральных схем необходимо проводить моделирование имплантации ионов и отжига образовавшихся дефектов, учитывая временно-ускоренную диффузию. Для моделирования физических процессов, определяющих ход имплантации и последующего отжига, применяются квантово-химические расчеты, классическая молекулярная динамика, кинетический метод Монте-Карло и численное решение уравнений реакции-диффузии. При моделировании с помощью численного решения уравнений реакции-диффузии [1] интересующие нас физические процессы могут быть описаны системой дифференциальных уравнений в частных производных параболического типа, где появление или исчезновение междоузлий и их кластеров различного размера определяется скоростями этих процессов и диффузионными параметрами. Наряду с указанной моделью, для моделирования роста кластеров собственных междоузлий и формирования {311}-дефектов в кремнии во время постимплантационного отжига применяется система обыкновенных дифференциальных уравнений реакции, которая может быть получена из системы уравнений реакции-диффузии интегрированием искомых функций по пространству [2]. При этом в модели учитываются кластеры междоузлий всех размеров до заданного N, которое совпадает с количеством уравнений в системе. (Типичными значениями N являются 200, 500, 1000.)

В данной работе рассматривается модель, которая состоит лишь из шести уравнений реакции, описывающих динамику свободных междоузлий, малых кластеров междоузлий трех размеров, концентрацию междоузлий в {311}-дефектах и концентрацию {311}-дефектов. Указанная модель аналогична, но не совпадает с моделями, предложенными в [3, 4].

Основная часть

Сформулируем математическую модель, описывающую перераспределение одиночных междоузлий и междоузлий в кластерах во время отжига ионно-имплантированного кремния. Уравнения, описывающие поведение свободных междоузлий I, кластеров междоузлий трех размеров (I_2, I_3, I_4), концентрацию междоузлий в {311}-дефектах C_{311}, концентрацию {311}-дефектов D_{311}:

$$\frac{dI}{dt} = -2k_1^+ I^2 + 2k_2^- I_2 -$$

$$-k_2^+ I\, I_2 + \sum_{n=3}^{4}(k_n^- I_n - k_n^+ I I_n) + k_\infty^- D_{311} - k_\infty^+ I D_{311}$$

$$\frac{dI_2}{dt} = k_1^+ I^2 - k_2^+ I I_2 - k_2^- I_2 + k_3^- I_3$$

$$\frac{dI_3}{dt} = k_2^+ I I_2 - k_3^+ I I_3 - k_3^- I_3 + k_4^- I_4$$

$$\frac{dI_4}{dt} = k_3^+ I I_3 - k_4^- I_4 + k_\infty^- D_{311} - k_4^+ I I_4$$

$$\frac{dC_{311}}{dt} = 5k_4^+ I I_4 + k_\infty^+ I D_{311} - 5k_\infty^- D_{311}$$

$$\frac{dD_{311}}{dt} = k_4^+ I I_4 - k_\infty^- \cdot \frac{D_{311}}{C_{311}} D_{311},$$

где k_∞^+ – параметр, описывающий поглощение междоузлий {311}-дефектами, k_∞^- – параметр, описывающий эмиссию междоузлий из {311}-дефектов, k_n^+, k_n^- – кинетические коэффициенты прямой и обратной реакций для кластера размера n, соответственно. Среднее количество свободных междоузлий в {311}-дефектах описывается отношением C_{311}/D_{311}. Эмиссия свободных междоузлий из кластеров трех размеров описывается параметрами k_2^-, k_3^-, k_4^-, значения которых определяются энергиями связи E_B и взяты из работы [3].

Применим данную модель для описания процесса формирования {311}-дефектов в кристалле кремния во время отжига при различных температурах в результате роста кластеров собственных междоузлий, образовавшихся после имплантации ионов кремния с энергией 40 кэВ и дозой $5{\cdot}10^{13}$ см$^{-2}$. Начальное распределение собственных междоузлий определим в соответствии с «+1-моделью», когда на один внедренный атом после первой быстрой стадии рекомбинации дефектов приходится одно междоузлие.

Концентрации междоузлий в {311}-дефектах в ионно-имплантированном кремнии в течение постимплантационного отжига в зависимости от времени при температурах 670, 705, 738 и 815 С, полученные в результате расчетов, представлены на рисунке 1. Те же величины, экспериментально полученные в работе [4], представлены на рисунке 2. Здесь интерес для нас представляют только зависимости, показанные символами: 670 С – квадраты; 705 С – круги; 738 С – треугольники, 815 С – ромбы.

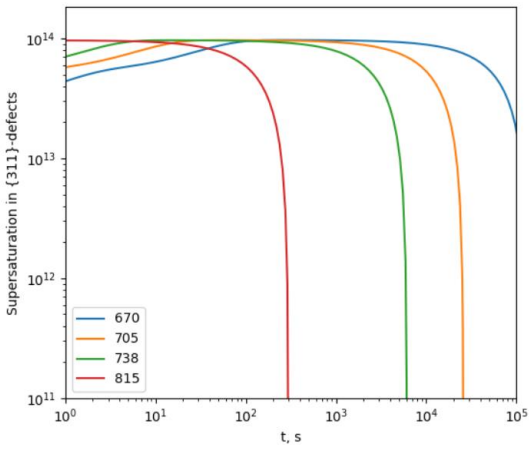


Рис. 1. Концентрация собственных междоузлий в {311}-дефектах в зависимости от времени при температурах 670, 705, 738 и 815 С

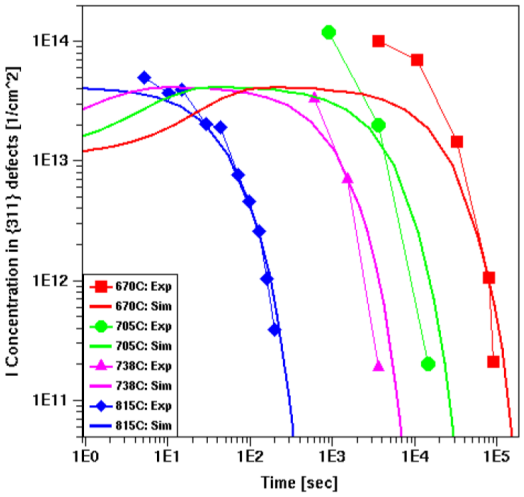


Рис. 2. Концентрация свободных междоузлий в {311}-дефектах в зависимости от времени при температурах 670, 705, 738 и 815 С (эксперимент)

По сравнению с полной моделью, когда необходимо многократно получать решение жесткой системы из большого числа уравнений (порядка 1000), усеченная модель дает существенный выигрыш в скорости. Удовлетворительная точность результатов усеченной модели может быть объяснена, с одной стороны, удачным выбором «базовых» размеров малых кластеров междоузлий, и, с другой стороны, использованием специально подобранных коэффициентов прямых и обратных реакций, полученных в работе [3] методами оптимизации при обратном моделировании.

Заключение

Для моделирования роста кластеров собственных междоузлий и формирования {311}-дефектов в кремнии во время постимплантационного отжига применяется модель, которая состоит из шести обыкновенных дифференциальных уравнений реакции, описывающих динамику свободных междоузлий, малых кластеров междоузлий трех размеров, концентрацию междоузлий в {311}-дефектах и концентрацию {311}-дефектов. Получены концентрации собственных междоузлий в {311}-дефектах в зависимости от времени при различных значениях температуры отжига. Показано, что данная компактная модель является приемлемой и в то же время намного более экономичной альтернативой для модели, основанной на полной системе уравнений реакции.

Библиографические ссылки

1. Ortiz C.J., Cristiano F., Colombeau B., Claverie A., Cowern N.E.B. Modeling of extrinsic extended defect evolution in ion-implanted silicon upon thermal annealing. *Materials Science and Engineering B* 2004; 114-115: 184-192.
2. Cowern N.E.B., Mannino G., Stolk P.A., Roozeboom F., Huizing H.G.A., van Berkum J.G.M. Energetics of Self-Interstitial Clusters in Si. *Physical Review Letters* 1999; 82(22): 4460-4463.
3. Heitzinger C., Selberherr S. On the simulation of the formation and dissolution of silicon self-interstitial clusters and the corresponding inverse modeling problem. *Microelectronics Journal* 2004; 35; 167-171.
4. Zographos N., Zechner C., Avci I. (2007). Efficient TCAD model for the evolution of interstitial clusters, {311} defects, and dislocation loops in silicon. *MRS Online Proceedings Library (OPL)* 2007; 994.

РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПЛЕНКАХ НЕГАТИВНОГО ФОТОРЕЗИСТА НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ

Д.И. Бринкевич[1)], Е.В. Гринюк[1), 3)], В.С. Просолович[1)], В.В. Колос[2)], О.А. Зубова[2)]
[1)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, brinkevich@bsu.by, prosolovich@bsu.by
[2)]*ОАО «ИНТЕГРАЛ» - управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ»,*
ул. Казинца 121А, Минск 220108, Беларусь, VVKolos@integral.by, OZubova@integral.by
[3)]*Учреждение Белорусского государственного университета «НИИ физико-химических проблем», ул. Ленинградская 14, Минск 220006, Беларусь, grinyuk@tut.by*

Исследованы спектры нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне волновых чисел 400-4000 см$^{-1}$ облученных электронами пленок негативного новолачного фоторезиста NFR 016D4, нанесенных на пластины монокристаллического кремния методом центрифугирования. Облучение электронами с энергией 5 МэВ выполнялось на линейном ускорителе У-003 дозой до $2\cdot10^{15}$ см$^{-2}$. Установлено, что облучение приводит к снижению интегрального поглощения в диапазоне волновых чисел 3700-400 см$^{-1}$, наиболее выраженному в тонких пленках фоторезиста. Радиационная стойкость негативных фоторезистов NFR 016D4 существенно ниже, чем позитивных новолачных ФР. В процессе облучения наблюдалось перераспределение интенсивностей между максимумами полос НПВО, связанных с колебаниями С-О-С связей и С−О− связей в фенолах.

Ключевые слова: взрывная литография; негативный фоторезист; кремний; облучение электронами; нарушенное полное внутреннее отражение.

RADIATION-INDUCED PROCESSES IN NEGATIVE PHOTORESIST FILMS ON SINGLE-CRYSTAL SILICONE

D.I. Brinkevich[1)], E.V. Grinyuk[1), 3)], V.S. Prosolovich[1)], V.V. Kolos[2)], O.A. Zubova[2)]
[1)]*Belarusian State University,*
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, brinkevich@bsu.by, prosolovich@bsu.by
[2)]*JSC «INTEGRAL» – «INTEGRAL» Holding Managing Company,*
121A Kazintsa Str., 220108 Minsk, Belarus, VVKolos@integral.by, OZubova@integral.by
[3)]*Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,*
14 Leningradskaya Str., 220006 Minsk, Belarus, grinyuk@tut.by

The spectra of attenuated total reflection in the wavenumber range 400-4000 cm^{-1} of electron-irradiated films of negative novolak photoresist NFR 016D4 deposited on single-crystal silicon wafers by centrifugation are studied. The films were irradiated by electrons with energy of 5 MeV on a U-003 linear electron accelerator at doses up to $2\cdot10^{15}$ cm$^{-2.}$ The density of the electron beam $1\cdot10^{12}$ cm$^{-2}\cdot$s^{-1} was monitored by means of a Faraday cylinder. The temperature of the samples in the process was not higher than 310 K. It has been established that irradiation leads to a decrease in the integral absorption in the range of wave numbers 3700–400 cm^{-1}, which is most pronounced in thin photoresist films. The radiation resistance of negative NFR 016D4 photoresist is significantly lower than that of positive novolac photoresists. During irradiation, a redistribution of intensities between the maxima of the ATR bands associated with vibrations of C–O–C bonds and C–O– bonds in phenols was observed. Experimental regularities of changes in optical characteristics of thin photoresist films irradiated with electrons were explained with respect to peculiarities of radiation chemistry of diazoquinon-novolac resins.

Keywords: explosive lithography; negative photoresist; silicon; electron irradiation; attenuated total reflection.

Введение

В современной микроэлектронике все большее распространение получает метод «взрывной» (lift-off) литографии. Основным преимуществом этого метода является возможность формирования металлических токопроводящих дорожек на таких подложках, где использование жидкост-

ного или плазменного травления является нежелательным. Одним из главных факторов успешного выполнения данного типа литографии является наличие отрицательного угла наклона маски фоторезиста (нависающий профиль боковых стенок). На такие боковые стенки профиля металл не осаждается, что облегчает процесс удаления слоя фоторезиста и обеспечивает гладкость края формируемого элемента. При экспонировании негативного фоторезиста (ФР) происходит «сшивка» полимеров, в результате чего пленка становится нерастворимой в проявителе [1]. При воздействии актиничного излучения верхние слои ФР пленки получают более высокую дозу энергии, чем нижние. Вследствие этого нижние слои пленки лучше растворяются в проявителе, что способствует формированию отрицательного угла маски ФР (нависающих боковых стенок профиля). В качестве пленкообразующего полимера ФР для «взрывной» литографии обычно используют растворимые в водно-щелочном проявителе фенолоформальдегидные смолы, крезолоформальдегидные смолы или их смеси.

Целью настоящей работы являлось исследование модификации спектров нарушенного полного внутреннего отражения пленок фоторезиста NFR 016D4 на монокристаллическом кремнии. Фоторезисты серии NFR (производитель JSR, Tokyo, Japan) являются химически усиленными негативными резистами на основе новолачной смолы.

Основная часть

Пленки негативного ФР NFR 016D4 толщиной 3.5 и 5.2 мкм наносились на поверхность пластин кремния марки КДБ-10 с ориентацией (111) методом центрифугирования [2]. Растворитель – метил-3-метоксипропилат. После формирования пленки ФР проводилась её сушка при температуре 90 °С.

Облучение электронами с энергией 5 МэВ выполнялось на линейном ускорителе У-003 дозой до $2 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$. Плотность электронного пучка - $1 \cdot 10^{12}$ см$^{-2} \cdot$с$^{-1}$. Температура образцов в процессе облучения не превышала 310 К.

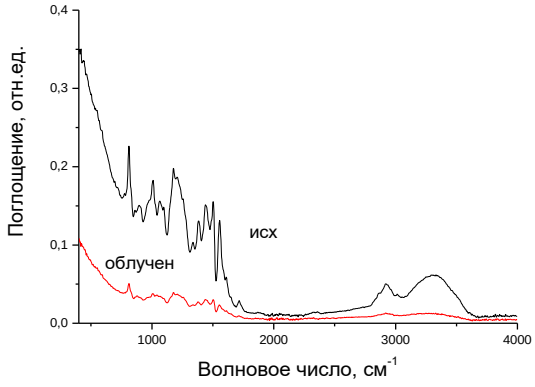
Спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) структур ФР/кремний в диапазоне ν = 400-4000 см$^{-1}$ регистрировались при комнатной температуре спектрофотометром *ALPHA* (*Bruker Optik GmbH*). Разрешение составляло 2 см$^{-1}$, количество сканов – 24. Коррекция фона проводилась перед каждым измерением.

Спектры НПВО исходных и облученных пленок негативного новолачного фоторезиста марки NFR 016D4 разной толщины представлены на рис. 1. Облучение электронами приводило к снижению интегрального поглощения в обоих пленках. Отметим, что в тонких пленках (рис.1а) радиационно-индуцированные изменения спектров НПВО выражены более отчетливо, чем в толстых (рис. 1а). Это может быть обусловлено более высоким содержанием остаточного растворителя после сушки более толстой пленки.

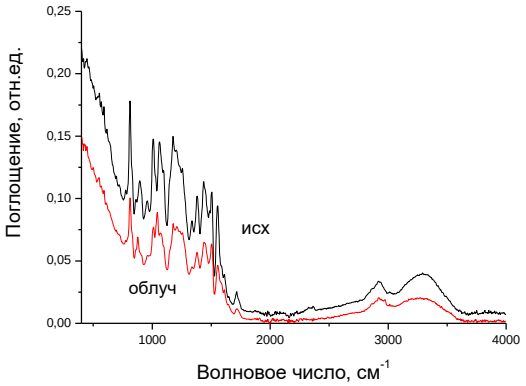
Следует отметить сильное снижение (в 3.5 раза) фонового поглощения при $\nu <$ 1600 см$^{-1}$ после облучения тонких пленок (рис.1а). В толстых пленках аналогичное снижение фонового поглощения было слабо выражено (рис1б). Резкий рост фонового поглощения при $\nu <$ 1600 см$^{-1}$ в спектрах НПВО ФР пленок на Si обусловлен процессами (рассеянием/отражением) на границе раздела ФР/кремний [4]. Полученные экспериментальные результаты указывают на модификацию приграничных слоев ФР, приводящую, вероятнее всего, к усилению адгезии и, соответственно, к снижению рассеяния света на границе раздела ФР/Si.

Радиационная стойкость негативных фоторезистов NFR 016D4 существенно ниже, чем позитивных новолачных ФР. Так заметные изменения интенсивности полос НПВО в позитивных фоторезистах ФП9120 и S1813 наблюдались только при $\Phi \geq (3\text{-}10) \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ [3]. В нашем случае существенное снижение интенсивности

полос НПВО имело место уже при Ф = $1 \cdot 10^{15}$ $см^{-2}$ (рис. 1).



(а)



(б)

Рис. 1. Спектры НПВО облученных электронами дозой $1 \cdot 10^{15}$ $см^{-2}$ пленок негативного фоторезиста NFR 016D4 толщиной 3.5 мкм (а) и 5.2 мкм (б)

В диапазоне ν = 1000-1100 $см^{-1}$ при облучении наблюдалась существенная трансформация спектра НПВО – появлялась новая полоса при 1043 $см^{-1}$, интенсивность полос 1011 и 1068 $см^{-1}$ резко снижалась. В области 1170-1280 $см^{-1}$ наблюдалось перераспределение интенсивности полос в пользу более высокоэнергетичных (рис.1б). В этом диапазоне волновых чисел наблюдаются колебания С–О–С связей, имеющихся в растворителе, и С–О– связей в фенолах. Вероятнее всего эти трансформации связаны с распадом остаточного растворителя.

Заключение

Облучение негативного фоторезиста NFR 016D4 дозой $1 \cdot 10^{15}$ $см^{-2}$ приводит к снижению интегрального поглощения, наиболее выраженному в тонких пленках. Радиационная стойкость указанных ФР существенно ниже, чем позитивных новолачных ФП9120 и S1813. При облучении наблюдалось перераспределение интенсивностей между максимумами полос, связанных с колебаниями С-О-С связей в растворителе и С–О– связей в фенолах.

Библиографические ссылки

1. Моро У. Микролитография. Принципы, методы, материалы. Ч. 1. М.: Мир, 1990. 606 с.
2. Бринкевич Д.И., Харченко А.А., Просолович В.С., Оджаев В.Б., Бринкевич С.Д., Янковский Ю.Н. Модификация спектров отражения пленок диазохинон-новолачного фоторезиста при имплантации ионами бора и фосфора. *Микроэлектроника* 2019; 48(3): 235-239.
3. Бринкевич С.Д., Гринюк Е.В., Свердлов Р.Л., Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Петлицкий А.Н. Механизм адгезионного взаимодействия пленок диазохинон-новолачного фоторезиста с монокристаллическим кремнием *Журнал прикладной спектроскопии* 2020; 87(4): 589-594.
4. Бринкевич С.Д., Гринюк Е.В., Бринкевич Д.И., Просолович В.С. Модификация пленок диазохинон-новолачного фоторезиста за областью внедрения ионов B^+ *Химия высоких энергий* 2020; 54(5): 377-386.

СПЕКТРЫ НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ ОБЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОНАМИ ПЛЕНОК ПОЛИИМИДА

Д.И. Бринкевич[1)], Е.В. Гринюк[1), 4)], В.С. Просолович[1)],
В.В. Колос[2)], О.А. Зубова[2)], С.Б. Ластовский[3)]
[1)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, brinkevich@bsu.by, prosolovich@bsu.by
[2)]*ОАО «ИНТЕГРАЛ» - управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ»,*
ул. Казинца 121А, Минск 220108, Беларусь, VVKolos@integral.by, OZubova@integral.by
[3)]*Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,*
ул. Петруся Бровки 19, Минск 220072, Беларусь, lastov@ifttp.bas-net.by
[4)]*Учреждение Белорусского государственного университета «НИИ физико-химических проблем», ул. Ленинградская 14, Минск 220006, Беларусь, grinyuk@tut.by*

Исследованы спектры нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне волновых чисел 400-4000 $см^{-1}$ облученных электронами пленок полиимида PI-2610, нанесенных на кремниq методом центрифугирования. Облучение электронами с энергией 5 МэВ выполнялось на линейном ускорителе У-003 в интервале доз $1·10^{14}$ - $2·10^{15}$ $см^{-2}$. Установлено, что в области валентных колебаний С-Н и О-Н связей наблюдалась существенная трансформация спектра НПВО, которая, вероятнее всего, обусловлено радиационно-индуцированными процессами на побочных продуктах синтеза полиимида, а также остаточных растворителях. Наблюдалось снижение интенсивности полос, обусловленных ассиметричными и симметричными валентными колебаниями $C-H_2$ связей. При этом интенсивности полос валентные колебаний С-Н и N-H связей изменялись слабо. По радиационной стойкости пленки PI-2610 близки к каптону.

Ключевые слова: полиимид; кремний; облучение электронами; нарушенное полное внутреннее отражение.

ATTENUATED TOTAL REFLECTION SPECTRA OF ELECTRON-IRRADIATED POLYIMIDE FILMS

D.I. Brinkevich[1)], E.V. Grinyuk[1), 4)], V.S. Prosolovich[1)],
V.V. Kolos[2)], O.A. Zubova[2)], S.B. Lastovskii[3)]
[1)]*Belarusian State University,*
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, brinkevich@bsu.by, prosolovich@bsu.by
[2)]*JSC «INTEGRAL» – «INTEGRAL» Holding Managing Company,*
121A Kazintsa Str., 220108 Minsk, Belarus, VVKolos@integral.by, OZubova@integral.by
[3)]*Scientific-Practical Materials Research Centre, National Academy of Sciences of Belarus,*
19 Petrus Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus, lastov@ifttp.bas-net.by
[4)]*Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University*
14 Leningradskaya Str., 220006 Minsk, Belarus, grinyuk@tut.by

The spectra of attenuated total reflection in the wavenumber range 400-4000 cm-1 of electron-irradiated films of polyimide PI-2610 deposited on single-crystal silicon wafers by centrifugation are studied. The films were irradiated by electrons with energy of 5 MeV on a U-003 linear electron accelerator at doses of $1·10^{14}$–$2·10^{15}$ $cm^{-2.}$ The density of the electron beam $1·10^{12}$ $cm^{-2}·s^{-1}$ was monitored by means of a Faraday cylinder. The temperature of the samples in the process was not higher than 310 K. A significant transformation of the ATR spectrum was observed in the region of stretching vibrations of C-H and O-H bonds, which is most likely due to radiation-induced processes on by-products of polyimide synthesis, as well as residual solvents. The radiation resistance of PI-2610 is close to that of Kapton. A decrease in the intensity of the bands due to asymmetric and symmetric stretching vibrations of C-H2 bonds was observed. At the same time, the intensities of the bands of stretching vibrations of C-H and N-H bonds changed slightly.

Keywords: polyimide; silicon; electron irradiation; attenuated total reflection.

Введение

В настоящее время проводятся активные исследования применения полиимидных пленок в качестве высокотемпературных жертвенных слоёв, необходимых в условиях бескорпусной сборки для изоляции и изготовления масок при пайке [1]. Это обусловлено тем, что полиимид химически стоек к органическим растворителям, снимается с кремниевой подложки только в сильных кислотах и щелочах, а также в плазме кислорода. Он обладает высокой термической стойкостью.

Целью настоящей работы являлось исследование модификации при облучении электронами спектров нарушенного полного внутреннего отражения пленок полиимида PI-2610 на кремнии.

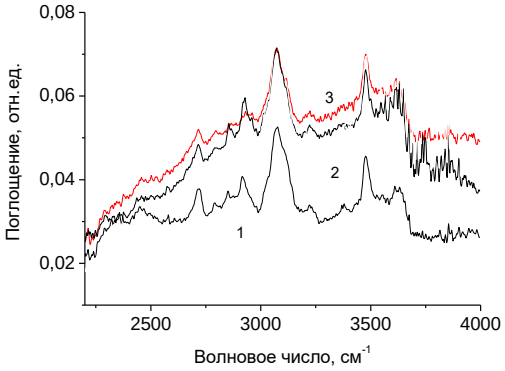
Основная часть

Пленки полиимида PI-2610 (производитель HD MicroSystems) толщиной 2.5 мкм наносились на поверхность Si методом центрифугирования. В качестве подложек использовались пластины (диаметром 100 мм) монокристаллического кремния марки КДБ-10 с ориентацией (111). Сушка пленки проводилась при температуре 150 °C в атмосфере N_2. Имидизация выполнялась при 300 °C.

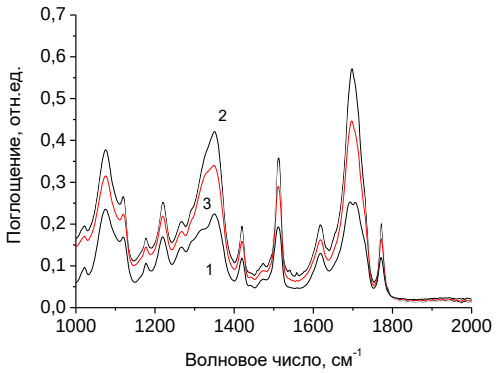
Облучение электронами с энергией 5 МэВ производилось на линейном ускорителе У-003 в интервале доз $1 \cdot 10^{14}$ - $2 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$. Плотность электронного пучка - $1 \cdot 10^{12}$ см$^{-2} \cdot$с$^{-1}$. Температура образцов в процессе облучения не превышала 310 К.

Спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) регистрировались при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел ν = 400–4000 см$^{-1}$ ИК-Фурье спектрофотометром ALPHA (Bruker Optik GmbH) с разрешением не хуже 2 см$^{-1}$. Количество сканов – 24. Перед каждым измерением проводилась коррекция фона [2].

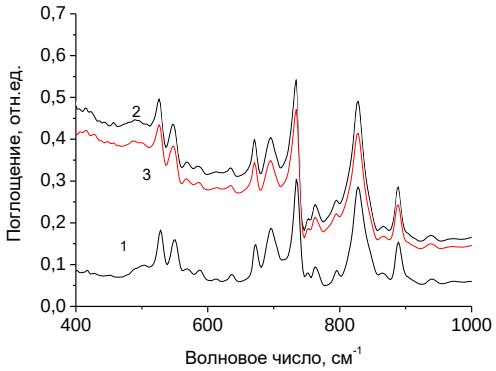
После облучения электронами дозой до $2 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ полиимидных пленок изменения интенсивностей полос деформационных колебаний не наблюдались (рис. 1в), а в области валентных колебаний C-C и C-O связей были выражены слабо (рис. 1б).



(а)



(б)



(в)

Рис. 1. Спектры НПВО исходной пленки полиимида (1) и облученных структур полиимид/Si дозами 1.10^{14} (2) и 2.10^{15} (3) в области валентных колебаний C-H и N-H связей (а), валентных одиночных и двойных C-C и C-O связей (б); деформационных связей (в)

Существенная трансформация спектра нарушенного полного внутреннего отражения наблюдалась в области валентных колебаний O-H, C-H и N-H связей (рис. 1а), что, вероятнее всего, обусловлено радиационно-индуцированными процессами

на побочных продуктах синтеза полиимида, а также остаточных растворителях [3]. Так при увеличении дозы с $1 \cdot 10^{14}$ до $2 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ интенсивность полос НПВО при ~ 2840 и 2915 см$^{-1}$, обусловленных ассиметричными и симметричными валентными колебаниями C-H_2 связей, снижается (примерно в 3 раза). При этом интенсивности полос с максимумами при 3077 см$^{-1}$ (валентные колебания C-H связи имидного кольца) и 3480 см$^{-1}$ (валентные колебания N-H связи) изменяются незначительно (~ на 20 %), а полоса при 2710 см$^{-1}$ стабильна. В области колебаний O-H связей (ν > 3500 см$^{-1}$) в облученных образцах наблюдалось усиление шума, которое не коррелировало с ростом дозы облучения (рис.1в). Указанное обстоятельство не позволило достаточно точно определить снижение интенсивности полосы с максимумом при ~ 3600 см$^{-1}$, связанной с валентными колебаниями O-H связей.

Интересно, что полоса с максимумом при ~ 1700 см$^{-1}$, обусловленная валентными асимметричными колебаниями двойной C=O связи в имидном цикле, в исходных пленках имела два близкорасположенных максимума (1706 и 1692 см$^{-1}$), при облучении трансформировалась в полосу с одним максимумом при 1699 см$^{-1}$.

Отметим, что поведение полиимида PI-2610 при дозах электронного облучения до $2 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ сходно с поведением пленок каптона, который является радиационностойким и применяется при изготовлении магнитов ускорителей [4].

Заключение

Пленки полиимида PI-2610 на кремнии при облучении электронами дозой до $2 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ достаточно стабильны. Существенная трансформация спектра НПВО наблюдалась только в области валентных колебаний C-H и O-H связей, что обусловлено радиационно-индуцированными процессами на побочных продуктах синтеза полиимида и остаточных растворителях. Заметного снижения интенсивности полос поглощения, обусловленных колебаниями скелета ароматического кольца, имидного цикла, одиночных и двойных C-C и C-O связей и имидных C=O связей не было отмечено. Радиационная стойкость PI-2610 близка к каптону.

Библиографические ссылки

1. Zawierta M., Martyniuk M., Jeffery R.D., Putrino G., Keating A., Dilusha Silva K. K. M. B., Faraone L. Control of Sidewall Profile in Dry Plasma Etching of Polyimide *Journal of Microelectromechanical Systems* 2017; 26(3): 593-600.
2. Бринкевич С.Д., Гринюк Е.В., Бринкевич Д.И., Просолович В.С. Модификация пленок диазохинон-новолачного фоторезиста за областью внедрения ионов B^+ *Химия высоких энергий* 2020; 54(5): 377-386.
3. Харченко А.А., Федотова Ю.А., Зур И.А., Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Гринюк Е.В. и др. Радиационно-индуцированные процессы в структурах DLC/полиимид при облучении γ-квантами ^{60}Co. *Химия высоких энергий* 2022; 56(5): 378-387.
4. Петров В.В., Пупков Ю.А. Радиационная стойкость изоляционных материалов магнитных систем ускорителей *Журнал технической физики* 2016; 86(7): 65-68.

СПЕКТРОСКОПИЯ DLTS СТРУКТУР Al/SiO_2/*n*-Si, ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ ГЕЛИЯ

Н.И. Горбачук[1)], Н.А. Поклонский[1)], Е.А. Ермакова[1)], С.В. Шпаковский[2)]
[1)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь
gorbachuk@bsu.by, poklonski@bsu.by, ermakova.7003@gmail.com
[2)]*ОАО «ИНТЕГРАЛ» - управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ»,*
ул. Казинца 121А, Минск 220108, Беларусь, shpaks@tut.by

Исследовались структуры Al/SiO_2/*n*-Si, облученные ионами гелия. Кинетическая энергия иона 5 МэВ. Флюенс облучения варьировался от 10^{10} до 10^{12} см$^{-2}$. Измерялись вольт-фарадные характеристики, регистрировались спектры DLTS. Показана возможность регистрации методом спектроскопии DLTS поверхностных состояний на границе раздела SiO_2/*n*-Si. Установлено, что варьирование электрического напряжения заполнения ловушек позволяет выделить спектры DLTS радиационных дефектов. Облучение ионами гелия приводит как к генерации дивакансий и комплексов вакансия-кислород и вакансия-фосфор, так и к увеличению концентрации дефектов на границе раздела кремний/диоксид кремния. Помимо дивакансий, комплексов вакансия-кислород и вакансия-фосфор на спектрах DLTS структур, облученных ионами гелия флюенсами 10^{11} и 10^{12} см$^{-2}$ присутствует центр с энергией ионизации E_c – 0.30± 0.04 эВ.

Ключевые слова: МОП-структуры; кремний; радиационные дефекты; DLTS.

DEEP-LEVEL TRANSIENT SPECTROSCOPY OF Al/SiO_2/*n*-Si STRUCTURES IRRADIATED WITH HELIUM IONS

N.I. Gorbachuk[1)], N.A. Poklonski[1)], K.A. Yermakova[1)], S.V. Shpakovski[2)]
[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,*
gorbachuk@bsu.by, poklonski@bsu.by, ermakova.7003@gmail.com
[2)]*JSC «INTEGRAL» – «INTEGRAL» Holding Managing Company,*
121A Kazintsa Str., 220108 Minsk, Belarus, sshpakovskiy@integral.by

Al/SiO_2/*n*-Si structures irradiated with helium ions were studied. The Al/SiO_2/*n*-Si structures were fabricated on (100) wafers of single-crystal *n*-type silicon grown by the Czochralski method. The resistivity of the wafers was 4.5 Ohm·cm. A layer of silicon dioxide (SiO_2) with a thickness of 420 nm was formed by thermal oxidation. On the planar side, the area of aluminum plating with a thickness of 0.7 μm was 1.85×1.85 mm^2. From the Al/SiO_2 side, the structures were irradiated with helium ions. The kinetic energy of the ion was 5 MeV. The average projective range calculated using SRIM program was ≈24 μm. The irradiation fluence varied from 10^{10} to 10^{12} cm^{-2}. Capacitance-voltage characteristics were measured, and DLTS spectra were recorded. The DLTS spectra were recorded using CE-7C capacitance spectrometer in the temperature range of 80–300 K. The voltage value of the filling pulse U_p was varied in the range from −0.5 to −10 V. The voltage value of the emission pulse U_e was varied in the range from −5 to −15 V. The duration of the filling pulse was t_p = 0.75 ms, emission pulse — t_e = 20 ms. The possibility of registering surface states at the SiO_2/*n*-Si interface by DLTS spectroscopy is shown. It is found that varying the filling voltage makes it possible to isolate the DLTS spectra of irradiation-induced defects. Irradiation with helium ions leads both to the generation of divacancies and vacancy-oxygen and vacancy-phosphorus complexes and to the increase in the concentration of defects at the silicon/dioxide interface. In addition to divacancies and vacancy-oxygen and vacancy-phosphorus complexes, the DLTS spectra of structures irradiated with helium ions with fluences of 10^{11} and 10^{12} cm^{-2} contain a center with an ionization energy of E_c − 0.30± 0.04 eV.

Keywords: MOS structures; silicon; irradiation-induced defects; DLTS.

Введение

Воздействие ионизирующего излучения и тяжелых заряженных частиц приводит к деградации характеристик полупроводниковых приборов и к их катастрофическим отказам. Облучение структур металл-ок-

сид-полупроводник (МОП) вызывает образование точечных дефектов и их комплексов в глубине кремния и увеличивает плотность поверхностных состояний [1]. МОП-структуры являются базовыми для современной микроэлектроники [2]. Исследование радиационных повреждений в них необходимо для разработки технологических и технических решений, направленных на повышение радиационной стойкости. Цель работы — методом спектроскопии DLTS изучить радиационные дефекты в структурах Al/SiO_2/*n*-Si, облученных ионами гелия.

Методика эксперимента

Структуры Al/SiO_2/*n*-Si изготавливались на пластинах (100) монокристаллического кремния. Удельное сопротивление – 4.5 Ом·см. Слой диоксида кремния толщиной 420 нм формировался термическим окислением в сухом кислороде. Площадь алюминиевой металлизации (толщиной 0.7 мкм) поверх SiO_2 составляла 1.85×1.85 мм^2. Со стороны Al/SiO_2 структуры облучались ионами гелия. Энергия ионов — 5 МэВ. Средний проективный пробег ≈24 мкм. Флюенс облучения варьировался от 10^{10} до 10^{12} см$^{-2}$. Спектры DLTS регистрировались с помощью емкостного спектрометра СЕ-7С в диапазоне температур 80-300 К. Значение напряжений при импульсах заполнения и эмиссии варьировалось в интервале от −0.5 В, до −15 В. Длительность импульса заполнения составляла t_p = 0.75 мс, эмиссии — t_e = 20 мс. Нормированный спектр DLTS рассчитывался согласно формуле:

$$S = [\Delta C(t_2) - \Delta C(t_1)]/C_0, \qquad (1)$$

где $\Delta C(t)$ — изменение нестационарного значения барьерной емкости, регистрируемое в течение импульса эмиссии; $t_1 < t_2 < t_e$ — некоторые моменты времени; C_0 — стационарное значение высокочастотной емкости при текущей температуре. Вольт-фарадные характеристики (ВФХ) регистрировались при комнатной температуре и температуре жидкого азота в интервале от −15 до −0.5 В, с шагом 0.1 В.

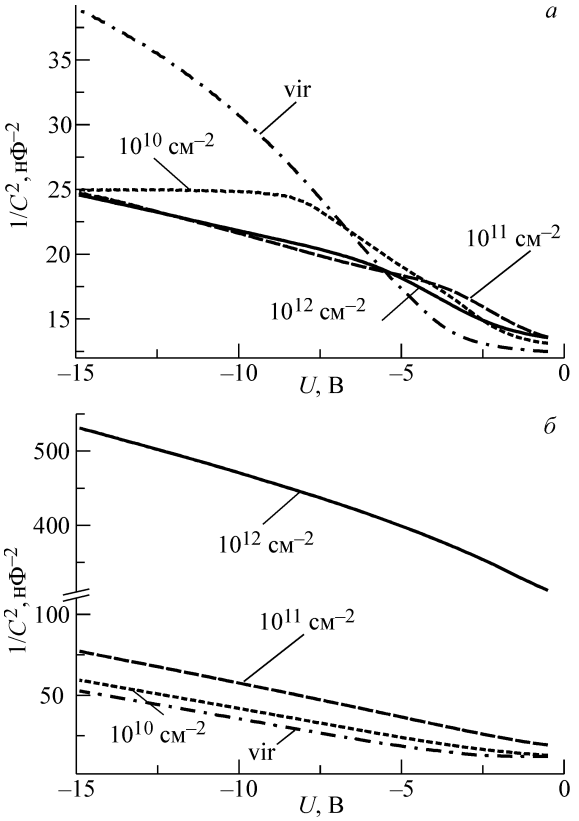


Рис. 1. ВФХ в координатах $1/C^2$, зарегистрированные при комнатной температуре (*а*) и температуре жидкого азота (*б*)

Результаты эксперимента

На рис. 1 в координатах $1/C^2$ представлены вольт-фарадные характеристики облученных структур. Видно, что при температуре жидкого азота (рис. 1а) МОП-структуры «не выходят» в режим инверсии. При комнатной температуре режим инверсии для указанного диапазона U наблюдается только в структурах, облученных ионами гелия флюенсом 10^{10} см$^{-2}$ [3]. Это позволяет провести регистрацию спектров DLTS при напряжениях U_p, соответствующих (при комнатной температуре) режиму инверсии.

На рис. 2 показаны спектры DLTS облученных структур. Спектры зафиксированы при различных значениях напряжений импульсов заполнения и эмиссии.

Сигналы DLTS с пиками E_x не обладают четкой структурой. Зависимость $S(T) > 0$ температур (80-240 К). При росте флюенса

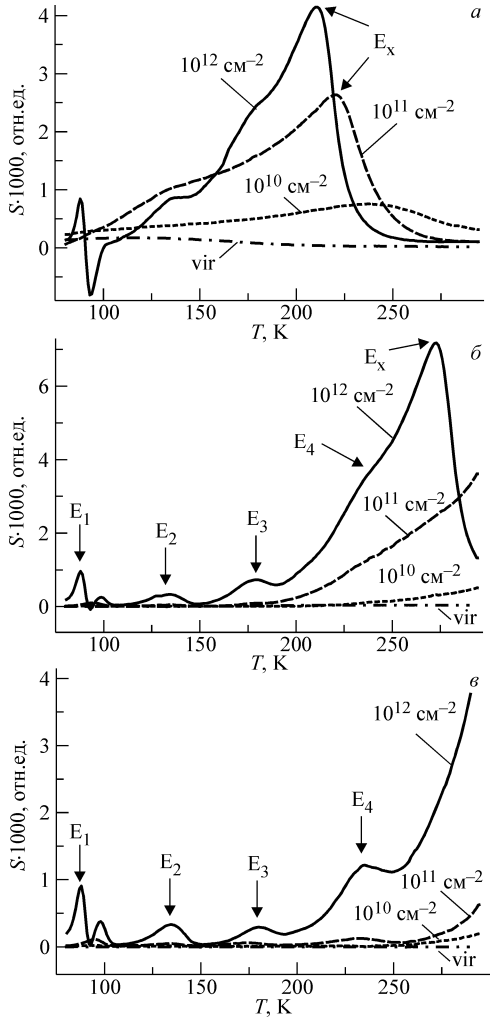


Рис. 2. Спектры DLTS облученных ионами гелия структур. Условия регистрации: $U_p = -0{,}5$ В и $U_e = -7$ В (*а*); $U_p = -5$ В и $U_e = -10$ В (*б*); $U_p = -10$ В и $U_e = -15$ В (*в*)

фиксируется в широком интервале облучения интенсивность сигнала S увеличивается, пик смещается в сторону более низких температур. Сигнал может идентифицироваться как сигнал от поверхностных состояний. Эффективная энергия ионизации равна $E_c - 0.35 \pm 0.06$ эВ.

Пики E_1–E_4 сигналов DLTS наблюдаются для структур, облученных флюенсами 10^{11} и 10^{12} см$^{-2}$. Наиболее четко пики разрешаются при $U_p = -10$ В и $U_e = -15$ В. Указанные условия регистрации обеспечивают исследование дефектов, расположенных в глубине кремния. Пики связаны с эмиссией электронов с уровней радиационных дефектов. Пику E_1 соответствует уровень $E_c - 0.17 \pm 0.02$ эВ, пику E_2 - уровень $E_c - 0.22 \pm 0.02$ эВ, пику E_3 — уровень $E_c - 0.30 \pm 0.04$ эВ, пику E_4 — уровень $E_c - 0.50 \pm 0.05$ эВ. Энергии для пиков E_1 и E_2, достаточно близки [1, 4] к энергиям A-центра и дивакансии в зарядовом состоянии (=/−). Пик E_4 вероятно соответствует неразрешенному сигналу от дивакансий в зарядовом состоянии (−/0) и от комплекса вакансия-фосфор [5]. Пику E_3 может быть поставлен в соответствие комплекс тривакансия-кислород в энергетическом состоянии (=/−). Согласно работе [6], его энергия ионизации составляет $E_c - 0.34$ эВ.

Заключение

Методом спектроскопии DLTS показано, что облучение ионами гелия приводит как к генерации дивакансий и комплексов вакансия-кислород и вакансия-фосфор, так и к увеличению концентрации дефектов на границе раздела SiO_2/n-Si. По спектрам DLTS структур, облученных ионами гелия флюенсами 10^{11} и 10^{12} см$^{-2}$, установлено наличие центра с энергией ионизации $E_c - 0.30 \pm 0.04$ эВ.

Библиографические ссылки

1. Вавилов В.С., Кекелидзе Н.П., Смирнов Л.С. Действие излучений на полупроводники. Москва: Наука; 1988. 192 с.
2. Sze S.M. Semiconductor Devices: Physics and Technology, 3nd ed. NY: Wiley; 2012. 592 p.
3. Поклонский Н.А., Горбачук Н.И., Шпаковский С.В., Во Куанг Нья, Меркулов В.А., Скуратов В.А. и др. Электрическая емкость структур Al/SiO_2/n-Si, облученных ионами гелия с энергиями 5 МэВ. В кн. Олехнович Н.М., редактор. Сборник докладов Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела». (22–25 ноября 2016 года), г. Минск: в 3 т. Минск: Ковчег; 2016. Т. 2, С. 39-41.
4. Hazdra P., Komarnitskyy V. Influence of radiation defects on formation of thermal donors in silicon irradiated with high-energy helium ions. *Mater. Sci. Eng.* B. 2009; 159-160: 346-349.
5. Markevich V.P., Andersen O., Medvedeva I.F., Evans-Freeman J.H., Hawkins I.D., Murin L.I., et al. Defect reactions associated with the dissociation of the phosphorus–vacancy pair in silicon. *Physica B.* 2001; 308-310: 531-516.
6. Markevich V.P., Peaker A.R., Hamilton B., Lastovskii S.B., Murin L.I., Coutinho J., et al. Structure and electronic properties of trivacancy and trivacancy-oxygen complexes in silicon. *Phys. Status Solidi A.* 2011; 208(3): 568-571.

МИКРОСТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ ZrN/Si_3N_4, ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ ГЕЛИЯ

С.В. Злоцкий[1)], И.Д. Приходько[2)], И.С. Микитюк[2)]
[1)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, zlotski@bsu.by
[2)]*Национальный детский технопарк,*
ул. Франциска Скорины 25/3, Минск 220114, Беларусь

Исследована микроструктура поверхности многослойных пленок ZrN/Si_3N_4, облученных ионами гелия. Выявлено формирование блистеров и установлена зависимость степени радиационной эрозии многослойных пленок от соотношения толщин кристаллического и аморфного слоев (f_{ZrN}). Выявлены критические флюенсы блистерообразования в многослойных пленках (возрастает при уменьшении f_{ZrN}) и установлено минимальное значение при f_{ZrN} ~0.29.

***Ключевые слова*:** магнетронное распыление; многослойные пленки; эрозия поверхности; облучение ионами.

SURFACE MICROSTRUCTURE OF NANOSTRUCTURED ZrN/Si_3N_4 COATINGS IRRADIATED WITH HELIUM IONS

S.V. Zlotski[1)], I.D. Prikhodko[2)], I.S. Mikityuk[2)]
[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, zlotski@bsu.by*
[2)]*National Children's Technopark, 25/3 Francysk Skaryna Str., 220114 Minsk, Belarus*

The microstructure of the surface of ZrN/Si_3N_4 multilayer films irradiated with helium ions has been studied. The formation of blisters was revealed and the dependence of the degree of radiation erosion of multilayer films on the ratio of the thicknesses of the crystalline and amorphous layers (f_{ZrN}) was established. The critical fluences of blister formation in multilayer films are revealed; it increases with decreasing f_{ZrN} and the minimum value is established at f_{ZrN} ~0.29.

***Keywords*:** magnetron sputtering; multilayer films; surface erosion; ion irradiation.

Введение

Разработка перспективных материалов, устойчивых к высоким дозам облучения и аккумуляции газов (продуктов трансмутации He и/или H), является актуальной задачей в связи с развитием атомной энергетики.

Помимо многослойных пленок, имеющих кристаллическую/кристаллическую структуру, большой практический интерес представляют многослойные пленки с кристаллической/аморфной структурой. Помимо не смешиваемости составных элементов, важна высокая прочность многослойной структуры для предотвращения распухания в радиационной среде.

Целью настоящей работы является исследование эрозии поверхности различных многослойных пленок ZrN/Si_3N_4 после облучения ионами He^{2+} с энергией 40 кэВ и флюенсами до 1.1×10^{18} $см^{-2}$ и сравнение их радиационной стойкости с пленками ZrN.

Объект и методика эксперимента

Многослойные пленки ZrN/Si_3N_4 были сформированы при 500°C методом реактивного магнетронного напыления в высоковакуумной камере. Пленки осаждались на подложки Si(100). Во время осаждения к подложке прикладывали постоянное напряжение смещения -60 В, при этом подложку вращали со скоростью 15 об/мин на протяжении всего осаждения, чтобы обеспечить одинаковую скорость осаждения по всей площади подложки.

Основные характеристики сформированных многослойных пленок ZrN/Si_3N_4 приведены в таблице 1. Общая толщина пленки составляла около 300 нм.

Таблица 1. Характеристики многослойных и монолитных эталонных пленок ZrN/Si_3N_4

Толщина слоев ZrN и Si_3N_4	f_{ZrN}	Число бислоев	Толщина пленок, нм	Проекционный пробег ионов Не, нм
5 нм/2 нм	0.71	43	275	178
10 нм / 5 нм	0.67	20	266	198
5 нм /5 нм	0.50	30	256	203
5 нм / 10 нм	0.33	20	278	232
2 нм /5 нм	0.29	43	295	236

Имплантацию пленок проводили ионами He^{2+} с энергией 40 кэВ на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 при флюенсе от 3.0×10^{17} до 1.1×10^{18} $см^{-2}$. Температура имплантации составляла 300 К. Энергетические параметры имплантации выбирались таким образом, чтобы глубина распределения имплантированного Не не превышала толщины пленки, рассчитанной по программе SRIM-2008.

Морфологию поверхности пленок изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7500F. Процент удаленной площади оценивали по отношению площади чешуек к площади всего СЭМ-изображения. Толщину пленок определяли из анализа микрофотографий поперечного сечения, полученных с помощью СЭМ.

Результаты и их обсуждение

Предыдущие исследования многослойной системы ZrN/Si_3N_4 методом просвечивающей электронной микроскопии после осаждения показали, что пленки состоят из чередующихся слоев нанокристаллического ZrN и аморфного Si_3N_4.

Перед исследованием поверхности облученных пленок были проведены расчеты по программе SRIM. Для этих расчетов плотности слоев ZrN (7.4 $г/см^3$) и S_3iN_4 (3.0 $г/см^3$). Результаты расчетов SRIM представлены в таблице 1, где указан проективный пробег ионов Не.

Для оценки радиационной стойкости монолитных пленок ZrN была рассчитана доля площади их эродированной поверхности (отношение площади, занимаемой открытыми и закрытыми блистерами, к площади поверхности пленки) (рис. 1). В случае ZrN выявлено, что доля площади эродированной поверхности довольно постоянна в зависимости от флюенса облучения и составляет 90-91% (рис. 1). Это можно объяснить уже высокой плотностью пузырей даже при низком флюенсе, что препятствует образованию новых пузырей. Расстояние между блистерами обусловлено подвижностью радиационных дефектов (вакансий и гелий-вакансионных комплексов) и не превышает диаметра блистера для пленки ZrN.

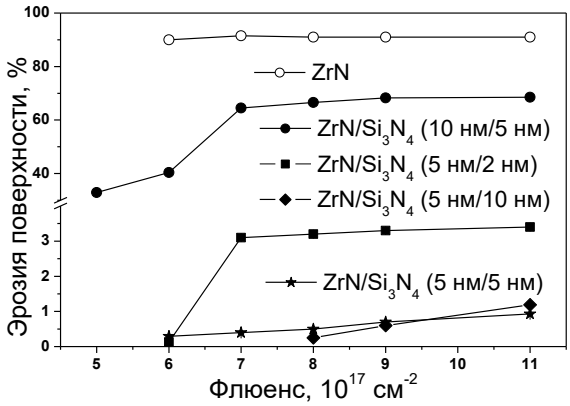


Рис. 1. Зависимость поверхностной эрозии от флюенса облучения ионами He^{2+} с энергией 40 кэВ мононитрида ZrN и многослойных пленок ZrN/Si_3N_4.

Рассмотрим изменение эрозионных свойств (критического флюенса образования блистеров, диаметра и плотности блистеров) при изменении доли f_{ZrN}, характеризующей влияние толщин кристаллического и аморфного слоев в многослойках ZrN/Si_3N_4.

СЭМ-исследования поверхности пле-

нок не выявили образования пузырей или отслоений после облучения ионами He при флюенсе менее 5×10^{17} $см^{-2}$. При большем флюенсе на поверхности пленки ZrN/Si_3N_4 (10 нм/5 нм) образуются открытые блистеры диаметром 3 мкм, а на поверхности ZrN/Si3N4 (5 нм/2 нм) – открытые и закрытые блистеры диаметром 7 мкм, как показано в таблице 1. Диаметр блистеров у многослойных пленок существенно больше, чем у мононитридных, что указывает на различие механизмов образования блистеров. В то же время плотность блистеров у многослойных пленок заметно ниже, чем у мононитрида. Последнее в основном обусловлено влиянием аморфных слоев, играющих роль эффективных стоков радиационных дефектов. В случае высоких значений f_{ZrN} критический флюенс блистерообразования в многослойных пленках ZrN/Si_3N_4 (10 нм/5 нм) и ZrN/Si_3N_4 (5 нм/2 нм) равен 5×10^{17} $см^{-2}$ и 6×10^{17} $см^{-2}$ соответственно, т.е. не превышает значения, полученного для монолитной пленки ZrN (табл. 2).

Таблица 2. Характеристики эрозии пленок (многослойных и ZrN)

f_{ZrN}	Критический флюенс образования блистеров, $см^{-2}$	Диаметр блистеров, мкм	Поверхностная плотность блистеров, $мкм^{-2}$
1	6×10^{17}	0.75 и 1.35	0.53
0.71	6×10^{17}	3	9.4×10^{-5}
0.67	5×10^{17}	7	3.8×10^{-3}
0.50	6×10^{17}	5-6	1.5×10^{-4}
0.33	8×10^{17}	1	3.2×10^{-3}
0.29	1.1×10^{18}	4.5	1.9×10^{-5}

Меньшая толщина аморфного слоя (2 нм) влияет также на формирование блистеров в многослойной пленке ZrN/Si_3N_4 (5 нм/2 нм) и приводит к увеличению диаметра и плотности блистеров (табл. 2). При f_{ZrN} = 0.50 критический флюенс блистерообразования также не превышает значения, полученного для монолита ZrN (табл. 2). Эти данные свидетельствуют о недостаточной эффективности аморфных слоев при f_{ZrN} = 0.50 для повышения радиационной стойкости многослойных пленок. При этом в основном формируются вскрывшиеся пузыри диаметром 5-6 мкм. Плотность блистеров остается низкой, порядка $(1\text{-}4)\times10^{-4}$ $мкм^{-2}$ (табл. 2).

При f_{ZrN}=0.33 критический флюенс блистерообразования для многослойных пленок ZrN/Si3N4 возрастает до 8×10^{17} $см^{-2}$. Образуются закрытые блистеры диаметром 1 мкм. Дальнейшее снижение f_{ZrN} до 0.29 обеспечивает получение многослойных пленок с высокой радиационной стойкостью. Для пленки ZrN/Si_3N_4 (2 нм/5 нм) формируются открытые блистеры диаметром 4.5 мкм, характеризующиеся достаточно низкой плотностью 1.9×10^{-5} $мкм^{-2}$.

Как показано на рис. 1, доля площади эродированной поверхности уменьшается в многослойных пленках ZrN/Si_3N_4 при уменьшении f_{ZrN}. Для многослойных пленок ZrN/Si_3N_4 (10 нм/5 нм) и ZrN/Si_3N_4 (5 нм/2 нм) эрозия поверхности быстро увеличивается до флюенса 7×10^{17} $см^{-2}$, после чего остается постоянной. Однако для пленок ZrN/Si_3N_4 с более низким значением f_{ZrN} эрозия поверхности довольно мала и достигает всего 1 % при увеличении флюенса облучения до максимального значения (рис. 1).

Заключение

Облучение многослойных пленок ZrN/Si_3N_4 ионами гелия (40 кэВ) при высоком флюенсе (до 1.1×10^{18} $см^{-2}$) привело к эрозии поверхности (образованию блистеров). Радиационная эрозия поверхности в нанослоистых системах ZrN/Si_3N_4 значительно ниже по сравнению с пленками ZrN. Степень радиационной эрозии многослойных пленок сильно зависит от соотношения толщин кристаллического и аморфного слоев (f_{ZrN}). Критический флюенс блистерообразования в многослойных пленках возрастает при уменьшении f_{ZrN} и минимален при f_{ZrN} ~0.29.

МАССИВНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ПАРЫ КАК ОБЪЕКТ РАДИАЦИОННОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Н.М. Кащенко[1)], М.П. Кащенко[1, 2)]
[1)]*Уральский федеральный университет,*
ул. Мира 19, Екатеринбург, Россия, nad.kashenko@yandex.ru
[2)]*Уральский государственный лесотехнический университет,*
ул. Сибирский тракт 37, Екатеринбург, Россия, mpk46@mail.ru

Введено представление о компактных массивных электронных (ее)-парах, связанных контактным (непотенциальным) взаимодействием, возникающим, согласно адронной механике, при перекрытии волновых пакетов электронов. Отмечается, что (ее)-пары образуются при воздействии на материалы электронных потоков. Приведены оценки энергий и масс (ее)-пар. Акцентировано внимание на катализирующее влияние (ее)-пар в случае α-распада не только массивных, но и относительно легких ядер. С этих позиций обсуждаются результаты экспериментов по инициации распадов ядер при облучении слабоионизированной аргоновой плазмой. Приведены качественные аргументы, поясняющие, почему при включении (ее)-пар в электронные оболочки атомов стимулируется процесс α-распада. Сделан вывод о склонности лития, в оболочке которого имеется (ее)-пара, к испусканию изотопов водорода.

Ключевые слова: поток электронов; контактное взаимодействие; массивные электронные пары; холодный синтез ядер; α –распад ядер.

MASSIVE ELECTRON PAIRS AS OBJECTS OF RADIATION MATERIALS SCIENCE

Nadezhda Kashchenko[1)], Mikhail Kashchenko[1, 2)]
[1)]*Ural Federal University, st. Mira 19, Yekaterinburg, Russia, nad.kashenko@yandex.ru*
[2)]*Ural State Forest Engineering University,*
37 Siberian Tract, Yekaterinburg, Russia, mpk46@mail.ru

The concept of compact massive electron (ee)-pairs connected by contact interaction is introduced. This nonpotential interaction occurs when the wave packets of electrons overlap and is described by hadronic mechanics. It has the character of attraction dominating the Coulomb repulsion. It is noted that (ee)-pairs are formed when materials are exposed to electron flows. Estimates are given for the energies and masses of (ee)-pairs, which exceed the energy and rest mass of electrons by one or two orders of magnitude. It is thanks to the participation of (ee) pairs that the processes of cold fusion and nuclear decay are realized. Attention is focused on the catalytic effect of (ee)-pairs in the case of α-decay not only of massive, but also of relatively light nuclei. From this standpoint, the results of experiments on the initiation of nuclear decays under irradiation with a weakly ionized argon plasma are discussed. It is believed that the (ee)-pair is located in the shell of the atom on a spherically symmetric s-orbital. The electrostatic potential of an (ee)-pair is approximated by the potential of a sphere with a charge uniformly distributed over the surface. The possibility of the nucleus borrowing part of the energy of the (ee)-pair is associated with the process of periodic penetration of the (ee)-pair into the region of the nucleus. A conclusion is made about the propensity of lithium, in the shell of which there is an (ee)-pair, to emit hydrogen isotopes. The relevance of taking into account (ee)-pairs in radiation materials science is noted.

Keywords: electron flow; contact interaction; massive electron pairs; cold fusion of nuclei; α - decay of nuclei.

Введение

Обработка металлов и сплавов потоками заряженных частиц прочно вошла в арсенал материаловедческих методов. Причем обработка электронными пучками имеет наибольшую историю. Однако ранее не учитывалось, что при воздействии потоков электронов могут возникать компактные массивные электронные (ее)-пары, способные локализоваться как в оболочках атомов, так и в межатомных областях. Возникновение (ее)-пар (с противоположными спинами) возможно за счет контактного (непотенциального)

взаимодействия, описываемого адронной механикой [1]. Контактное взаимодействие имеет характер притяжения, доминирующего над кулоновским отталкиванием при перекрытии волновых пакетов электронов на адронных масштабах (10^{-14} - 10^{-15}) м. Основное внимание к (ее)-парам обусловлено объяснением механизма низкотемпературного ядерного синтеза [2] в русле идеологии мюонного катализа. Действительно, ядра сближаются, притягиваясь к (ее)-парам, до критического расстояния, достаточного для обмена π-мезонами. Основная цель данного сообщения – привлечь внимание специалистов – материаловедов к (ее)-парам как реальным физическим объектам. В пользу этого свидетельствует установленное увеличение массы у части атомов всех изотопов титана [3] в поверхностном слое электрода (анода), основным компонентом материала которого являлся титан.

Условия возникновения и основные характеристики (ее)-пар

Как показано в [2, 4], приемлемый коэффициент прозрачности $D\sim10^{-3}$ кулоновского барьера для сближения пары электронов до адронного масштаба при туннелировании достигается в случае относительной кинетической энергии порядка 10эВ. Такие энергии реальны для электронов в разреженных средах при ускоряющих напряжениях порядка 100 В. Квазиклассическая оценка энергии (ее)-пары E_{ee} следует из модели вращения пары вокруг общего центра масс. При радиусе вращения r_{ee} адронного масштаба даже минимальный момент импульса пары ħ (ħ ≈1.05 10^{-34} Дж·с) соответствует релятивистским скоростям электронов. В результате, имеем оценку

$$E_{ee} \approx \hbar\, c/\, r_{ee}, \qquad (1)$$

где c –скорость света в вакууме. Значит, при $r_{ee} \approx 5$ (10^{-15} - 10^{-16}) м масса (ее)-пары

$$m_{ee} = E_{ee}/c^2 \qquad (2)$$

составляет $m_{ee} \approx (0.04 – 0.4)$ а.е.м., превышая массу покоя один-два порядка. Заметим, что нижний предел оценки (2) хорошо согласуется с экспериментальными данными [3]. Подчеркнем, контактное взаимодействие приводит к положительной энергии связи. Поэтому за формальной оценкой (1) могут стоять процессы захвата энергии из возбужденного физического вакуума.

В пользу гипотезы о тесной связи (ее)-пары с физическим вакуумом косвенно свидетельствует трактовка наблюдаемых распадов сравнительно легких элементов, обсуждаемая в п. 14.2.2 монографии [2]. В связи с этим дополнительно полезно отметить результаты экспериментов [5], в которых значительная часть синтезированных на первом этапе элементов затем распадалась под действием слабоионизированной аргоновой плазмы (с долей электронов до 10^{-6}). Соответствующие результаты [5] приведены на рис. 1 и рис. 2.

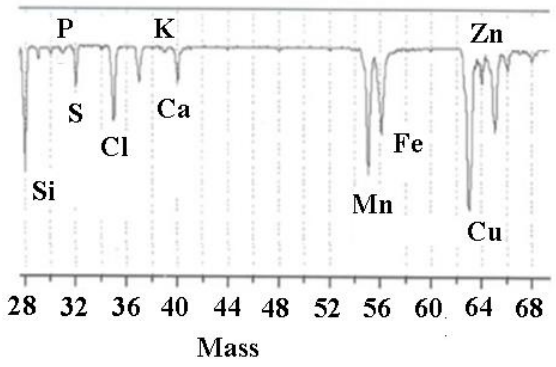


Рис. 1. Содержание элементов после обработки плазмой в течение 15 секунд

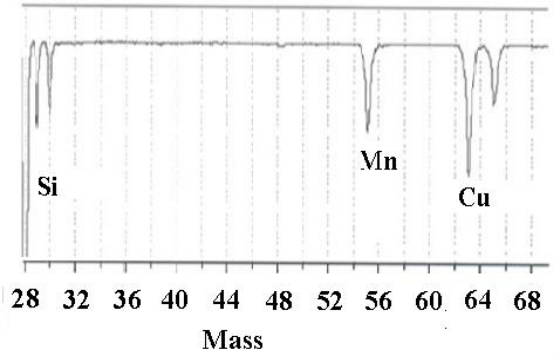


Рис. 2. Содержание элементов после обработки плазмой в течение 60 секунд

Более того, согласно информации о предшествующих исследованиях, имеющейся в [5], относительно медленный распад предварительно синтезированных элементов можно инициировать и нагревом до температур порядка 10^3К. Значит, действие плазмы существенно ускоряет процесс распада. С позиций развиваемой нами модели эти результаты свидетельствуют о наличии (ee)-пар, образовавшихся на первом этапе в межатомных областях. Повышение температуры (ведущее к росту амплитуд колебаний атомов) стимулирует переходы (ee)-пар в электронные оболочки атомов (на глубокие орбитали). Этот процесс и катализирует распады ядер. Плазменная обработка может инициировать и создание новых (ee)-пар.

Следует ожидать, что время жизни (ee)-пар велико, так как для их разрушения требуются порции энергии, сравнимые с величиной энергии (1).

О влиянии (ee)-пар на α-распад ядер

Ясно, что массивные (ee)-пары должны располагаться на глубоких орбиталях, уменьшая высоту и ширину кулоновского барьера, создаваемого протонами ядра. В частности, это должно ускорять известные процессы α-распада массивных ядер. Более того, при допущении заимствования энергии у (ee)-пары, можно описывать и распады относительно легких ядер:

$$_{Z}X^{A} + (ee)^* \rightarrow {}_{Z-2}Y^{A-4} + \alpha + (ee), \qquad (3)$$

если энергия пары в состоянии (ee)* больше, чем в состоянии (ee), и тепловой эффект реакции $Q \geq 0$.

Если (ee)-пара находится на s-орбитали с радиусом R_{ee}, а связанный с ней потенциал φ_{ee} аппроксимируется потенциалом сферы с распределенным зарядом $2e$, то

$$\varphi_{ee} = -e/2\pi\varepsilon_0 r, \quad r \geq R_{ee};$$
$$\varphi_{ee} = -e/2\pi\varepsilon_0 R_{ee}, \quad r \leq R_{ee}, \qquad (4)$$

где $e \approx 1.6 \cdot 10^{-19}$Кл, $\varepsilon_0 \approx 8.85 \cdot 10^{-12}$Ф/м.

Вклад в потенциальную энергию α-частицы $U_{\alpha ee}$, связанный с φ_{ee}, равен:

$$U_{\alpha ee} = -e^2/\pi\varepsilon_0 r, \quad r \geq R_{ee};$$
$$U_{\alpha ee} = -e^2/\pi\varepsilon_0 R_{ee}, \quad r \leq R_{ee}. \qquad (5)$$

Потенциальная энергия α-частицы в поле протонов $U_{\alpha p}$ ядра с зарядовым числом Z равна:

$$U_{\alpha p} = (Z - 2)\, e^2/2\pi\varepsilon_0 r \qquad (6)$$

Ясно, что чем меньше величина Z и чем больше количество захваченных (ee)-пар, тем больше D и вероятность распада ядра. В частном случае бериллия (Z=4) захват (ee)-пары приводит к нулевой суммарной потенциальной энергии

$$U_\alpha(r) = U_{\alpha p}(r) + U_{\alpha ee}(r) = 0 \text{ при } r \geq R_{ee}. \qquad (7)$$

Для лития же (Z=3) $U_\alpha(r)$ вообще ≤ 0 при $r \geq R_{ee}/2$. Конечно, в случае лития более уместно говорить о протонном, дейтронном или тритонном распаде. Можно ожидать, что литий, захвативший (ee)-пару, будет легко распадаться. Приведенное статическое описание полезно дополнить, напомнив, что в s-состояниях орбитальный момент импульса равен нулю. С классической точки зрения это означает, что (ee)-пара не вращается вокруг ядра, а совершает колебания, периодически проникая в область ядра. Естественно предположить, что именно во время пребывания (ee)-пары в области ядра и происходит поступление энергии, требуемой для протекания реакции (3).

Заключение

Выполненный анализ показывает актуальность учета образования (ee)-пар при обработке материалов потоками электронов, по крайней мере, в области радиационного материаловедения.

Благодарности

Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации за поддержку работы при исполнении программы развития Уральского федерального университета в рамках программы «Приоритет-2030» (проект 4.38).

Библиографические ссылки

1. Santilli R.M. Foundations of Hadronic Chemistry.

With Applications to New Clean Energies and Fuels. Boston-Dordrecht-London: Kluwer Academic Publishers; 2001. 554 p.
2. Кащенко М.П., Кащенко Н.М. Низкотемпературный ядерный синтез: введение в проблему и ее концептуальное решение. Екатеринбург: УГЛТУ; 2022. 180 с.
3. Кащенко М.П., Коваленко М.А., Печорский В.И., Купряжкин А.И., Кащенко Н.М. Регистрация атомов титана с повышенной массой как следствие захвата массивных электронных пар. В кн.: Пархомов А.Г., редактор. Материалы 27 Российской конференции «Проблемы холодной трансмутации ядер химических элементов и шаровой молнии». (3-7 октября 2022 года), г. Москва. Москва: ИНЛИС; 2023. С. 159-165.
4. Кащенко М.П., Кащенко Н.М. Роль электронной составляющей тока в образовании квазимолекулярного состояния, ведущего к синтезу ядер. *Письма о материалах* 2020; 10(3): 266-271.
5. Klimov A. Decay-Instability of Transmuted Chemical Elements Obtained in LENR Experiment. *J. Condensed Matter Nucl. Sci.* 2022; 23: 1-7.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ РАДИАЦИОННОГО ОХРУПЧИВАНИЯ И ПРОЦЕССОВ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ZrO_2 КЕРАМИКАХ

А.Л. Козловский[1), 2)]
[1)]*Институт ядерной физики МЭ РК, ул. Ибрагимова 1, Алматы 050032, Казахстан*
[2)]*НАО Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан, artem88sddt@mail.ru*

Целью данного исследования является изучение механизмов полиморфных превращений в ZrO_2 керамиках при облучении тяжелыми ионами, а также определению характера структурных искажений в случае трансформаций типа t-ZrO_2 → c-ZrO_2 и связанных с ними анизотропных деформаций. Облучение образцов ZrO_2 керамик было осуществлено тяжелыми ионами Kr^{15+} с энергией 150 МэВ и флюенсами 10^{11} – 10^{16} ион/см^2. В ходе оценки структурных изменений в зависимости от флюенса облучения было установлено, что при малых флюенсах облучения (10^{11} – 10^{12} ион/см^2) основную роль играют деформационные искажения кристаллической решетки, имеющие выраженный анизотропный характер, в то время как при флюенсах выше 10^{13} ион/см^2 основную роль играют полиморфные трансформации типа t-ZrO_2 → c-ZrO_2 с последующей аморфизацией поврежденного слоя при флюенсах выше 10^{15} ион/см^2. Установлено, что анизотропное искажение кристаллической решетки более выражено вдоль кристаллографической оси *a*, а также ориентации текстуры (011), характерной для t-ZrO_2.

Ключевые слова: полиморфные превращения; радиационные повреждения; диоксид циркония; конструкционные материалы; охрупчивание.

STUDY OF RADIATION EMBRITTLEMENT AND POLYMORPHIC TRANSFORMATIONS IN ZrO_2 CERAMICS

A.L. Kozlovskiy[1), 2)]
[1)]*Institute of Nuclear Physics, 1 Ibragimov Str., 050032 Almaty, Kazakhstan*
[2)]*L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2 Satpayev Str., 010008 Astana, Kazakhstan*

The purpose of this study is to study the mechanisms of polymorphic transformations in ZrO2 ceramics under irradiation with heavy ions, as well as to determine the nature of structural distortions in the case of transformations of the t-ZrO_2 → c-ZrO_2 type and associated anisotropic deformations. The samples of ZrO2 ceramics were irradiated with Kr^{15+} heavy ions with an energy of 150 MeV and fluences of 10^{11} – 10^{16} ion/cm^2. In the course of evaluating structural changes depending on the irradiation fluence, it was found that at low irradiation fluences (10^{11} - 10^{12} ion/cm^2), the main role is played by deformation distortions of the crystal lattice, which have a pronounced anisotropic character, while at fluences above 10^{13} ion/cm^2, the main role is played by polymorphic transformations of the t-ZrO_2 → c-ZrO_2 type, followed by amorphization of the damaged layer at fluences above 1015 ion/cm2. It has been established that the anisotropic distortion of the crystal lattice is more pronounced along the crystallographic a axis, as well as the (011) texture orientation, which is characteristic of t-ZrO_2. The processes of polymorphic transformations t-ZrO_2 → c-ZrO_2 occur at irradiation fluences of 10^{13} – 10^{14} ion/cm^2, which are characterized by the formation of an overlap of local areas of defects that appear along the trajectory of ions in the material. Dependences of changes in the strength and thermophysical properties of ZrO_2 ceramics on the irradiation fluence are obtained, and the mechanisms of the influence of structural disorder and polymorphic transformations on the decrease in strength and resistance to cracking are established.

Keywords: polymorphic transformations; radiation damage; zirconia; construction materials; embrittlement.

Введение

Проблема полиморфных превращений или фазовых трансформаций в диоксиде циркония (ZrO_2) известна достаточно давно и при этом является одним из сдерживающих факторов использования данного типа керамик в условиях эксплуатации способных инициировать данные процессы [1]. Как правило, механизмы полиморфных превращений в диоксиде циркония происходят в результате механических воздействий большой нагрузки, тер-

мического нагрева или радиационных повреждений, вызванных облучением или процессами ядерных или трансмутационных реакций [2]. При этом данный эффект в большинстве случаев имеет необратимый характер, что следует учитывать при проектировании энергетических установок с использованием данного типа керамик в качестве конструкционных материалов. Сами процессы полиморфных превращений представляют собой изменения, связанные с перестройкой кристаллической решетки, а также фазовыми трансформациями, которые в свою очередь могут оказать влияние как на прочностные, так и теплофизические параметры керамик [3].

Также немаловажным вопросом в процессах полиморфных трансформаций в ZrO_2 керамиках при длительном радиационном воздействии является понимание природы механизмов, вызывающих данные изменения, а также дозовых зависимостей [4]. Причем, если в случае полиморфных трансформаций, вызванных механическим воздействием или термическим нагревом, сами процессы достаточно хорошо объяснены и подтверждены, то в случае подобных трансформаций, вызванных облучением, точная природа до конца не объяснена. Отсутствие единого понимания и объяснения данных трансформаций при радиационном воздействии обусловлено сложностями при интерпретации данных изменений, а также совокупностью эффектов и термического нагрева локальных областей, и деформационных искажений, возникающих при взаимодействии налетающих ионов с веществом. Двойственная природа взаимодействия налетающих ионов со структурой керамики, также в силу диэлектрических свойств керамик, может сопровождаться формированием областей с сильно деформированной кристаллической структурой, а также образованием анизотропии распределения электронной плотности [5].

Методика эксперимента

Исследование механизмов радиационных повреждений, вызванных облучением тяжелыми ионами и последующую эволюцию структурных изменений и полиморфных превращений при облучении, было проведено путем облучения исследуемых образцов тяжелыми ионами Kr^{15+} с энергией 150 МэВ.

Установление полиморфных превращений, а также дозовой динамики изменения структурных параметров было проведено с применением метода рентгеновской дифракции путем съемки рентгеновских дифрактограмм в геометрии Брегг-Брентано в угловом диапазоне 2θ=20-90º.

Результаты и их обсуждение

Согласно данным, изменения соотношения кристаллической и аморфной фазы в составе керамик при увеличении флюенса, основные изменения происходят при флюенсах выше 10^{14} ион/см^2, для которых характерно формирование большого количества структурных дефектов в результате перекрытия дефектных областей. При этом стоит отметить, что при флюенсах облучения $10^{11} – 5\times10^{12}$ ион/см^2 изменение степени кристалличности не наблюдалось, что свидетельствует о том, что в случае формирования локально изолированных дефектных областей основные изменения интенсивностей дифракционных рефлексов связаны с деформационными процессами, а не с аморфизацией структуры. В случае флюенсов облучения $10^{13} – 10^{14}$ ион/см^2, характерных для полиморфных трансформаций t-ZrO_2 → c-ZrO_2, наблюдается незначительное увеличение содержание аморфной фазы, что свидетельствует о том, что процессы полиморфных трансформаций сопровождаются образованием аморфноподобных включений или структурно разупорядоченных областей, формирование которых связано с процессами рекристаллизации и перестройки кристаллической решетки при деформации.

Характер деформации кристаллической структуры в керамиках играет весьма важную роль при оценке устойчивости материалов к внешним воздействиям, а также механизмов деструкции, вызванных облучением. В ходе проведенных экспериментов были получены результаты изменения объема кристаллической решетки для тетрагональной и кубической фаз ZrO_2 в зависимости от флюенса облучения тяжелыми ионами. Данные изменения характеризуют деформацию объема кристаллической решетки при накоплении радиационных повреждений.

Общий вид представленных данных изменения объема кристаллической решетки свидетельствует о процессах распухания, которые наиболее выражены при флюенсах выше 10^{13} ион/см^2. Причем, характер распухания тетрагональной и кубической решеток различен. При малых флюенсах облучения (10^{11} – 10^{12} ион/см^2) наблюдается распухание только тетрагональной решетки, в то время как объем кубической решетки остается неизменным, что свидетельствует о том, что основные деформационные и искажающие процессы происходят в тетрагональной решетке. Для флюенсов облучения 5×10^{13} – 10^{14} ион/см^2, характерных для стадии полиморфных трансформаций, наблюдается резкое увеличение объема тетрагональной решетки, свидетельствующее о ее деформации, сопровождающееся трансформацией в кубическую фазу. При этом изменение объема кубической решетки для данных флюенсов составляет менее 1 %, что свидетельствует о высокой устойчивости кубической фазы к деформационным искажениям и деструкции при накоплении радиационных повреждений. Дальнейшее увеличение флюенса облучения выше 10^{14} ион/см^2, которое приводит к образованию локально разупорядоченных или аморфных областей в структуре поврежденного слоя приводит к распуханию объема кристаллической решетки для кубической фазы, которое свидетельствует о снижении устойчивости керамик к радиационным повреждениям при их накоплении.

Данное исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (№ AP14871119).

Библиографические ссылки

1. Lu Fengyuan. Phase transformation of nanosized ZrO_2 upon thermal annealing and intense radiation. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011; 115(15): 7193-7201.
2. Alin M. Study of the mechanisms of the t-ZrO_2→ c-ZrO_2 type polymorphic transformations in ceramics as a result of irradiation with heavy Xe^{22+} ions." *Solid State Sciences* 2022; 123: 106791.
3. Ghyngazov S.A. Swift heavy ion induced phase transformations in partially stabilized ZrO2. *Radiation Physics and Chemistry* 2022; 192: 109917.
4. Kozlovskiy A.L., Alin M., Borgekov D.B. Study of Polymorphic Transformation Processes and Their Influence in Polycrystalline ZrO_2 Ceramics upon Irradiation with Heavy Ions. *Ceramics* 2023; 6(1): 686-706.
5. Kurakhmedov A.E. Study of the Effect of Doping ZrO2 Ceramics with MgO to Increase the Resistance to Polymorphic Transformations under the Action of Irradiation. *Nanomaterials* 2021; 11(12): 3172.

ВЛИЯНИЕ НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ И ИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА ГЕНЕРАЦИЮ ЭДС И НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДОВ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЁНОЧНЫХ КРЕМНИЕВЫХ p-n-СТРУКТУРАХ

Ш.К. Кучканов[1), 2)], Х.Б. Ашуров[1)], Б.М. Абдурахманов[1)], М.М. Адилов[1)], С.Е. Максимов[1)], Ш. Махмудов[3)], А.И. Камардин[4)]

[1)]*Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арифова Академии Наук Республики Узбекистан, ул. Дормон йўли 33, Ташкент 100125, Узбекистан, Sher.kurbonov@inbox.ru, ashurov@iplt.uz, bogarab@mail.ru, muxammad.84@mail.ru, maksimov_s@yahoo.com*

[2)]*Институт материаловедения Академии Наук Республики Узбекистан, ул. Г. Мавлянова 2 Б, Ташкент 700084, Узбекистан, Sher.kurbonov@inbox.ru*

[3)]*Институт ядерной физики Академии Наук Республики Узбекистан, п. Улугбек, ул. Хуросон 1, Ташкент 100214, Узбекистан, makhmudov@inp.uz*

[4)]*НТЦ с КБ и ОП Академии Наук Республики Узбекистан, ул. Дормон йўли 33, Ташкент 100125, Узбекистан, kadmon@bk.ru*

Приведены результаты исследований влияния ионной обработки и облучения тепловыми нейтронами эпитаксиальных плёночных кремниевых p-n-структур на генерацию в них при нагреве ЭДС и носителей заряда. Показано, что эффект более стабилен в случае нейтронного облучения. Сделан вывод о перспективности применения радиационной обработки полупроводниковых структур для разработки преобразователей тепловой энергии.

Ключевые слова: тепловольтаический эффект; кремний; ионные пучки; тепловые нейтроны; плёночные p-n-структуры; преобразователи тепловой энергии.

INFLUENCE OF NEUTRON IRRADIATION AND ION TREATMENT ON THE GENERATION OF EMF AND CHARGE CARRIERS IN EPITAXIAL SILICON FILM p-n-STRUCTURES

Sh.K. Kuchkanov[1), 2)], Kh.B. Ashurov[1)], B.M. Abdurakhmanov[1)], M.M. Adilov[1)], S.E. Maksimov[1)], Sh. Makhmudov[3)], A.I. Kamardin[4)]

[1)]*Arifov Institute of ion plasma and laser technologies, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, 33 Dormon Yuli Str., 100125 Tashkent, Uzbekistan, ashurov@iplt.uz,Sher.kurbonov@inbox.ru, bogarab@mail.ru, muxammad.84@mail.ru, maksimov_s@yahoo.com*

[2)]*Institute for Material Sciencies of Academy of Sciencies of the Republic of Uzbekistan, 2B G. Mavlyanov Str., 700084 Tashkent, Uzbekistan, Sher.kurbonov@inbox.ru*

[3)]*Institute of Nuclear Physics, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, 1 Khuroson Str., 100214 Ulugbek village, Tashkent, Uzbekistan, makhmudov@inp.uz*

[4)]*Scientific and technical center with Design bureau and Experimental production, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, 33 DurmonYuli Str., 100125 Tashkent, Uzbekistan, kadmon@bk.ru*

The results of studies of the effect of ion treatment and irradiation with thermal neutrons of epitaxial silicon film p-n structures on generation in them during heating of the emf and charge carriers are presented. It is shown that the effect is more stable in the case of neutron irradiation. A conclusion is made about the prospects of using radiation treatment of semiconductor structures for the development of thermal energy converters.

Keywords: thermovoltaic effect; silicon; ion beams; thermal neutrons; film p-n structures; thermal energy converters.

Введение

Создание эффективных возобновляемых источников энергии на основе кремния является в настоящее время одним из основных направлений разработок в области альтернативной энергетики. С точки зрения преобразования в электроэнергию тепловой составляющей солнечного излучения, а также тепла от различных источников большой интерес представляет обнаруженный в кремнии и других полупроводниках процесс генерации при их нагреве ЭДС и носителей заряда, называемый тепловольтаический эффект (ТВЭ) [1]. Экспериментально ТВЭ наблюдался у широкого круга кремниевых объектов [2-4]. Исследования [2-4] показали, что величина ТВЭ зависит от концентрации дефектов в материале, и результаты объяснялись в соответствии с [5] генерацией носителей заряда за счет поглощения субзонных фотонов с участием глубоких энергетических уровней, обусловленных дефектами структуры, а также наличием различных примесей. Согласно [5] необходимым условием проявления ТВЭ является наличие критической концентрации глубоких уровней более $4 \cdot 10^{18}$см$^{-3}$. При облучении γ-квантами ^{60}Co с дозой 10^9 рад плёночных p-n-структур Si/Si [6] и Si-Ge:Ti/Si [7], а также при обработке их поверхностей пучками ионов He^+ с энергией 4 кэВ до доз 10^{16}-10^{17} см$^{-2}$ [8] показано, что ответственными за генерацию носителей заряда являются именно дефекты собственной структуры. Однако, несмотря на изученность дефектов в кремнии и на его поверхности [9], остаётся неясным, какие именно их уровни могут быть ответственны за возникновение ТВЭ, а также возможная пространственная локализация данных дефектов.

Результаты и их обсуждение

С практической точки зрения, важной является оценка возможностей использования для создания относительно недорогих плёночных преобразователей тепла в электричество на основе различных полупроводниковых материалов, включая кремний, современных радиационных технологий. В этой связи, представляет интерес изучение влияния нейтронной обработки на процессы генерации ЭДС и носителей заряда в полупроводниковых плёночных p-n структурах.

Исследования влияния нейтронного облучения на ТВЭ были проведены на стандартных эпитаксиальных кремний-кремниевых плёночных p-n-структурах, которые были получены в условиях, заведомо исключающих попадание неконтролируемых примесей, в особенности тех, которые могли бы дать глубокие энергетические уровни. Перед проведением облучения были измерены токи и напряжения, генерируемые при нагреве этих структур в диапазоне температур 300-900 К. Исследования проводились по методике [6, 7, 10] при размещении макроскопических титановых контактов на свободной поверхности плёнки Si-Ge:Ti и на тыльной стороне Si подложки, со стороны которой осуществлялся нагрев. Затем было проведено облучение данных структур тепловыми нейтронами в течение 600 с до набора дозы $4 \cdot 10^{16}$ см$^{-2}$, что близко значениям доз [8] облучения ионами He^+. После проведения облучения параметры этих плёнок измерены в указанном температурном диапазоне спустя 38 дней.

Обнаружено, что облучение нейтронами существенно влияет на величину возникающих при нагреве тока короткого замыкания и напряжения, а также на сопротивление структур. Анализируя полученные результаты, необходимо отметить следующие основные особенности.

1) Облучение нейтронами, как и облучение γ-квантами ^{60}Co [6, 7] и ионная обработка поверхности [8], приводит к усилению генерации токов при нагреве.

2) Нейтронной облучение приводит к генерации в плёночных структурах ЭДС, что при γ-облучении и ионной обработке практически не наблюдалось.

3) Повторные измерения, а также проведённые на тех же образцах спустя 30

дней после первых, показали, что величины генерируемых ЭДС и токов практически не изменялись (рис. 1), тогда как у образцов, подвергнутых γ-облучению и ионной обработке, значения плотностей токов после прогрева в указанном выше диапазоне температур возвращались к первоначальным, т.е. имел место термический отжиг наведённых дефектов.

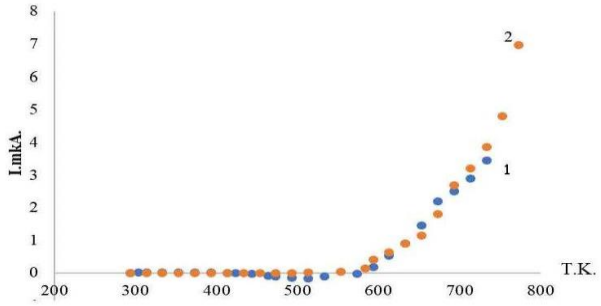


Рис. 1. Генерация при нагреве носителей в эпитакиальных плёночных кремниевых p-n-структурах (плёнка n-типа на подложке КДБ-10): 1 – через 38 дней после облучения, 2 – повторное измерение через 30 дней

Полученные результаты свидетельствуют, что дефекты структуры являются ответственными за генерацию в полупроводниках при нагреве не только носителей заряда, но и ЭДС, т.е. играют основную роль в возникновении тепловольтаического эффекта в объектах различного типа.

Заключение

Конкретные типы дефектов, приводящие к появлению напряжений и токов, могут быть различны при облучении ионами гелия и тепловыми нейтронами. В связи с этим представляет интерес обработка структур такого типа пучками ионов с близкими массами, но различающимися по своим свойствам в качестве примесных атомов. С практической точки зрения, полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения радиационных технологий для создания на основе полупроводниковых материалов эффективных преобразователей в электричество инфракрасной составляющей солнечного излучения и тепла от различных источников.

Библиографические ссылки

1. Саидов М.С. Особенности и перспективы использования примесного тепловольтаического эффекта полупроводниковых структур. *Гелиотехника* 2007; (4): 3-7.
2. Саидов М.С., Абдурахманов Б.М., Олимов Л.О. Примесный тепловольтаический эффект границ зерен поликристаллического кремниевого солнечного элемента. *Гелиотехника* 2007; (4): 8-14.
3. Kurbanov M.Sh., Abdurakhmanov B.M., Ashurov Kh.B. Prospects for the development of silicon production and solar energy products in the Republic of Uzbekistan. *Applied Solar Energy* 2018; 54(2): 85-90.
4. Саидов А.С., Абакумов А.А., Саидов М.С., Усмонов Ш.Н., Холиков К.Т. Тепловольтаические свойства солнечно-плавленого технического кремния. *Гелиотехника* 2007; (4): 102-104.
5. Саидов М.С. Возможные полупроводниковые непрерывные твердые растворы для термофотоэлектрических элементов. *Гелиотехника* 1999; (3): 52-58.
6. Абдурахманов Б.М., Ашуров М.Х., Ашуров Х.Б., Кучканов Ш.К., Максимов С.Е., Ниматов С.Ж. Дефекты и тепловольтаический эффект в плёночных кремниевых p-n структурах, полученных вакуумным осаждением. *Узбекский физический журнал* 2014; 16(3): 219-224.
7. Кучканов Ш.К., Ашуров Х.Б., Абдурахманов Б.М., Адилов М.М., Максимов С.Е., Ниматов С.Ж. Дефекты структуры и тепловольтаический эффект в плёнках Si-Ge:Ti/Si, полученных газофазной эпитаксией. Восьмая Международная конференция по Физической Электронике IPEC-8. 23-24 сентября, 2021. Ташкент, Узбекистан. Сборник тезисов докладов. С.112-113.
8. Kuchkanov Sh.K., Adilov M.M., Kamardin A.I., Maksimov S.E., Khojiev Sh.T., Ashurov Kh.B. Thermal voltaic effect in Si-Ge/Si and Si-Ge/Si film structures subjected to ion treatment. *Applied Solar Energy* 2022; 58(3): 355-359.
9. Вавилов В.С., Киселев В.Ф., Мукашев Б.Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности. Москва: Наука; 1990. 260 с.
10. Кучканов Ш.К., Ашуров Х.Б. Генерация носителей заряда в пленках кремний-германий, сильно легированных титаном, при их однородном нагреве. *Письма в ЖТФ* 2018; 44(8): 42-48.

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ БАРЬЕРНОЙ ЁМКОСТИ p-i-n-ФОТОДИОДОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ γ-КВАНТАМИ ^{60}Co

С.Б. Ластовский[1)], В.Б. Оджаев[2)], А.Н. Петлицкий[3)], В.С. Просолович[2)], Е.В.Точилин[1)], Д.В. Шестовский[3)], В.Ю. Явид[2)], Ю.Н. Янковский[2)]
[1)]*Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки 19, Минск 220072, Беларусь, lastov@ifttp.bas-net.by*
[2)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, odzaev@bsu.by, prosolovich@bsu.by, Yavid@bsu.by, yankouski@bsu.by*
[3)]*ОАО «ИНТЕГРАЛ» - управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ», ул Казинца 121А, Минск 220108, Беларусь, petan@tut.by, DShestovski@integral.by*

Исследовано влияние γ-излучения ^{60}Co на изменение барьерной ёмкости ($C_б$) *p-i-n*-фотодиодов на основе кремния. Приборы изготавливались на пластинах p-Si ориентации (100) с ρ = 1000 Ом·см, выращенных методом бестигельной зонной плавки. Область p^+-типа создавалась имплантацией ионов B^+ в непланарную сторону пластины, области n^+-типа – диффузией P в планарную сторону пластины. Облучение γ-квантами производилось от источника ^{60}Co дозами до $1{,}5\cdot10^{15}$ квант/см^2. Установлено, что в результате воздействия облучения γ-квантами при напряжении внешнего смещения $V_{обр}\leq1$ В происходит увеличение $C_б$ по сравнению с необлученными образцами. В то же время при $V_{обр}$ в диапазоне от 1 В до 20 В величина $C_б$ после облучения снизилась по сравнению с исходной. Это обусловлено изменением в результате облучения размеров области обеднения: при напряжениях смещения менее 1 В она уменьшилась, а при $V_{обр}$ свыше 1 В – возросла. Наблюдаемый эффект связан с изменением величины контактной разности потенциалов.

Ключевые слова: p-i-n-фотодиод; барьерная емкость; облучение γ-квантами; генерационно-рекомбинационные процессы.

PECULIARITIES OF CHANGING THE BARRIER CAPACITY OF p-i-n-PHOTODIODES UNDER IRRADIATION WITH ^{60}Co γ-QUANTA

S.B. Lastovskii[1)], V.B. Odzaev[2)], A.N. Pyatlitski[3)], V.S. Prosolovich[2)], E.V.Tochilin[1)], D.V. Shestovsky [3)], V.Yu. Yavid [2)], Y.N. Yankovsky[2)]
[1)]*Scientific-Practical Materials Research Centre, National Academy of Sciences of Belarus, 19 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus, lastov@ifttp.bas-net.by;*
[2)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, odzaev@bsu.by, prosolovich@bsu.by, Yavid@bsu.by, yankouski@bsu.by*
[3)]*JSC «INTEGRAL» – «INTEGRAL» Holding Managing Company, 121A Kazintsa Str., 220108 Minsk, Belarus, petan@tut.by, DShestovski@integral.by*

The effect of gamma-radiation ^{60}Co on the change in the barrier capacity (C_b) of p-i-n photodiodes based on Si is investigated. The devices were manufactured on plates of p-Si orientation (100) with p = 1000 Ohm·cm, grown by the method of non-melting zone melting. The p^+-type region was created by implantation of B^+ ions into the non-planar side of the plate, the n^+–type region was created by diffusion of P into the planar side of the plate. γ-quanta irradiation was carried out from a ^{60}Co source in doses up to $1.5\cdot10^{15}$ cm^{-2}. A noticeable temperature dependence of the barrier capacitance (at a frequency of 1 kHz) is observed only at bias voltages not exceeding the contact potential difference ($V_{bi} \leq 1$ V). It has been established that as a result of exposure to gamma-quanta at an external bias voltage $V_R \leq 1$ V, the barrier capacity increases compared to non-irradiated samples. At the same time, at V_R in the range from 1 V to 20 V, the value of the barrier capacity after irradiation decreased compared to the initial one. This is due to the change in the size of the depletion region as a result of irradiation: at bias voltages of less than 1 V, it decreased, and at V_R of more than 1 V, it increased. The observed effect is associated with a change in the magnitude of the contact potential difference due to the compensation of the main dopant in the base of the diode due to the generation of radiation defects.

Keywords: p-i-n-photodiode; barrier capacity; gamma-ray irradiation; generation-recombination processes.

Введение

Использование *p-i-n*-фотодиодов в космическом пространстве в оптических межспутниковых каналах связи обуславливает воздействие на них различных видов высокоэнергетических частиц, присутствующих в солнечной радиации. Ранее было показано [1], что воздействие γ-излучения на *p-i-n*-фотодиоды приводит к росту величины обратного тока и наклона его вольт-амперной характеристики. Однако, окончательно не выяснен вопрос влияния технологических (фоновых) примесей на электрофизические параметры *p-i-n*-фотодиода при воздействии на них γ-квантов. В работе исследовано влияние γ - излучения на изменение барьерной ёмкости ($C_б$) *p-i-n*-фотодиодов на основе кремния.

Основная часть

Приборы изготавливались на пластинах *p*-Si ориентации (100) с ρ = 1000 Ом·см, выращенных методом бестигельной зонной плавки. Область p^+-типа создавалась имплантацией ионов B^+ во всю поверхность непланарной стороны пластины, области катода n^+-типа – диффузией P из газовой фазы в планарную сторону пластины. Измерения вольт-фарадных характеристик производились на измерителе параметров полупроводниковых приборов *Agilent B1500A* с зондовой станцией *Cascade Summit 11000B-AP* в диапазоне температур -30…70 °C с шагом 10 °C. Облучение γ-квантами производилось от источника ^{60}Co дозами до $1.5\cdot10^{15}$ квант/см^2.

Установлено, что барьерная емкость приборов, измеренная до проведения облучения γ-квантами ^{60}Co, уменьшается с увеличением обратного напряжения ($V_{обр}$), её зависимость от приложенного обратного смещения имеет вид $1/C^2 \sim V_{обр}$, характерный для резкого ассиметричного *p-n*-перехода [2]. Исследования показали, что заметная температурная зависимость $C_б$ (на частоте f =1 кГц) наблюдается только при напряжениях смещения, не превышающих контактную разность потенциалов ($V_{bi} \leq 1$ В). При напряжениях смещения $V_{обр} \leq V_{bi}$ зависимость от толщины обедненного слоя (W) от температуры определяется температурной зависимостью контактной разности потенциалов (V_{bi}). Проведенное согласно [4] моделирование показало, что при увеличении температуры V_{bi} и W уменьшаются, а барьерная ёмкость увеличивается. Это обусловлено изменением степени заполнения глубоких уровней в области обеднения при изменении температуры. При этом выполняется соотношение $1/C^2 \sim W^2 \sim V_{bi}$ (рис. 1).

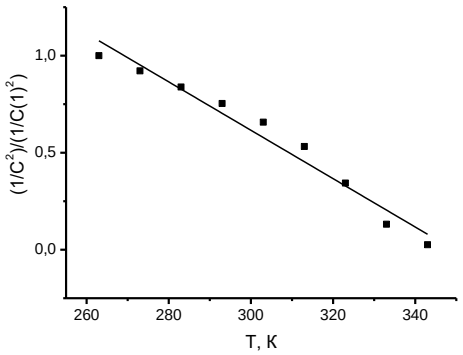


Рис. 1. Температурная зависимость относительной величины обратного квадрата барьерной ёмкости *p-i-n*-фотодиода. Сплошная линия – расчет

Зависимость $C_б$ от $V_{обр}$ *p-i-n*-фотодиодов после облучения не изменила свой характер. Однако, как видно из представленного на рис. 2 относительного изменения барьерной емкости, в результате воздействия облучения γ-квантами при напряжении внешнего смещения $V_{обр} \leq 1$ В происходит увеличение $C_б$ по сравнению с необлученными образцами. В то же время при $V_{обр}$ в диапазоне от 1 В до 20 В величина $C_б$ после облучения снизилась по сравнению с исходной. Поскольку размеры области пространственного заряда *p-n*-перехода обратно пропорциональны его барьерной ёмкости ($W \sim 1/C_б$) [2], то, как видно из рис. 3, область обеднения в результате облучения изменила свою толщину. Причем для различных прикладываемых обратных напряжений эти относительные изменения так же, как и барьерная ёмкость, имеют различный характер. При напряжениях смещения менее 1 В

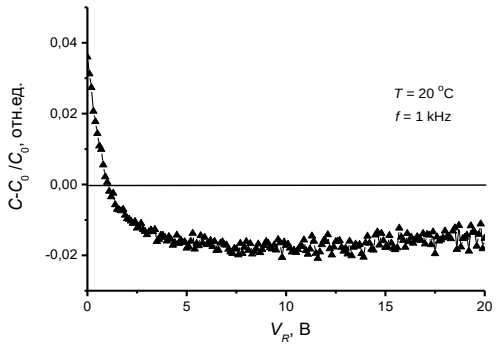


Рис. 2. Зависимость относительного изменения $C_б$ *p*-*i*-*n*-фотодиода от приложенного обратного напряжения после облучения γ-квантами ^{60}Co дозой 10^{15} квант/см^2

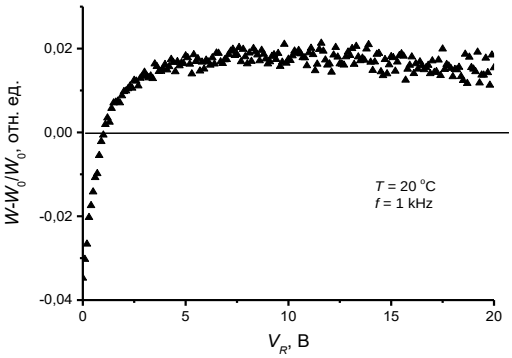


Рис. 3. Зависимость относительного изменения области обеднения *p*-*i*-*n* фотодиода от приложенного обратного напряжения после облучения γ-квантами ^{60}Co дозой 10^{15} квант/см^2

она уменьшилась, а при $V_{обр}$ свыше 1 В – возросла. Для объяснения наблюдаемых изменений $C_б$ и W в результате γ-облучения был проведен анализ поведения V_{bi} в соответствии с [2].

Установлено, что возрастание обратного тока *p*-*i*-*n*-фотодиодов в результате облучения γ-квантами, наблюдаемое ранее в [1], не может быть связано с компенсацией *i*-области и увеличением размеров W (при использованной дозе облучения концентрация основных носителей заряда снизилась только на $3.1 \cdot 10^{11}$см$^{-3}$, т.е. имеет место очень малое изменение концентрации свободных носителей заряда). V_{bi} в результате облучения уменьшилась на 0.0592 эВ, т.е. произошла компенсация основной легирующей примеси в базе диода вследствие генерации радиационных дефектов. Это привело к уменьшению W при $V_{обр}<V_{bi}$ и, как следствие, увеличению $C_б$ после облучения. При $V_{обр}>V_{bi}$ вследствие компенсации радиационными дефектами *i*-области W обеднения увеличилась, а $C_б$ соответственно уменьшилась. Основной причиной наблюдаемых эффектов является образование генерационно-рекомбинационных центров радиационного происхождения вследствие конденсации первичных радиационных дефектов на технологических остаточных дефектах структуры. Данные технологические дефекты распределены неравномерно по объему базы *p*-*i*-*n*-фотодиодов как в исходных, так и в облученных приборах.

Заключение

Установлено, что изменения барьерной ёмкости *p*-*i*-*n*-фотодиодов при облучении γ-квантами определяются, прежде всего, величиной контактной разности потенциалов. При напряжении внешнего смещения $V_{обр}\leq 1$ В происходит увеличение $C_б$, при $V_{обр}$ в диапазоне от 1 В до 20 В величина $C_б$ после облучения снизилась по сравнению с исходной.

Библиографические ссылки

1. Горбачук Н.И., Ластовский С.Б., Оджаев В.Б., Петлицкий А.Н., Просолович В.С., Ковальчук Н.С. и др. Влияние γ-облучения на вольт-амперные характеристики *p*-*i*-*n*-фотодиодов. Материалы 13-й Международной научно-технической конференции «Приборостроение – 2020», Минск (18-20 ноября 2020 г.). Минск: БНТУ; 2020: 325-326.
2. Sze S.M., Lee M.K. Semiconductor Devices: Physics and Technology. John Wiley & Sons Singapore Pte. Limited. 2012. 582 p.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫХ ТЕРМООБРАБОТОК НА ПРОЦЕССЫ РАДИАЦИОННОГО ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В КРИСТАЛЛАХ p-Si

И.Ф. Медведева[1)], В.П. Маркевич[2)], Е.А. Фадеева[3)], Д.А. Огородников[3)]
[1)]*Белорусский государственный медицинский университет, пр. Дзержинского 83, Минск 220016, Беларусь, medvedeva@physics.by*
[2)]*Университет г. Манчестер, M13 9PL Манчестер, Англия, V.Markevich@manchester.ac.uk*
[3)]*ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», П. Бровки 19, Минск 220072, Беларусь, fadzeyeva@physics.by, ogorodnikov@physics.by*

Изучены особенности формирования и отжига радиационных дефектов (РД) в кристаллах p-Cz-Si, прошедших предварительную термообработку (ПТО) при 600 ºС в течение 30 мин и облученных электронами (E = 4 МэВ) при комнатной температуре. Установлено, что ПТО не оказывает заметного влияния на тип и скорость введения основных РД. Однако при изохронном отжиге предварительно термообработанных образцов в интервале температур 150-250 ºС наблюдается эффективное образование нового электрически активного центра с уровнем, расположенным у E_V+0.19 эВ. Предполагается, что эффект ПТО связан с активацией быстродиффундирующих примесей переходных металлов (Cu, Ni) и их взаимодействием с радиационными дефектами.

Ключевые слова: кремний; термообработка; радиационное дефектообразование.

INFLUENCE OF PRELIMINARY HEAT TREATMENTS ON PROCESSES OF RADIATION-INDUCED DEFECT FORMATION IN p-Si CRYSTALS

I.F. Medvedeva[1)], V.P. Markevich[2)], E.A. Fadeeva[3)], D.A. Aharodnikau[3)]
[1)]*Belarusian State Medical University, 83 Dzerzhinski Ave., 220116 Minsk, Belarus, medvedeva@physics.by*
[2)]*The University of Manchester, Manchester M13 9PL, United Kingdom, V.Markevich@manchester.ac.uk*
[3)]*Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, 19 P. Brovki Str., 220072 Minsk, fadzeyeva@physics.by, ogorodnikov@physics.by*

The formation and annealing of radiation induced defects (RDs) have been studied by means of Hall effect measurements in p-type Cz-Si crystals, which were subjected to preliminary heat-treatments at 600 ºC for 30 min and irradiation with electrons (E = 4 MeV) at room temperature. It is found that such pre-heat-treatments (PHT) do not affect noticeably the type and introduction rates of the main RDs. However, upon isochronal annealing of the pre-heat-treated samples in the temperature range 150-250 ºC an efficient formation of a new electrically active center with the level located at E_V+0.19 eV has been observed. It is suggested that the PHT effect is associated with an activation of fast-diffusing transition metal impurities (Cu or Ni) and their interaction with radiation-induced defects.

Keyword: silicon; heat treatment; radiation defect formation.

Введение

Изготовление полупроводниковых приборов на основе кремния сопряжено с проведением ряда технологических операций при повышенных температурах. Это неизбежно сопровождается введением в базовые монокристаллы термодефектов (ТД) [1], которые могут оказывать существенное влияние на процессы радиационного дефектообразования. Установлено [2-4], что предварительные высокотемпературные (500-800 °С) обработки (ПТО) кристаллов n-Si практически не влияют на энергетический спектр и эффективность

введения основных радиационных центров. Существенные изменения в поведении радиационных дефектов (РД) наблюдались при отжигах термообработанных кристаллов. В таких кристаллах имело место значительное снижение температуры отжига основных РД (комплексов вакансия-кислород или А-центров), которое сопровождалось образованием в сравнимых концентрациях глубоких компенсирующих центров (ГКЦ). Акцепторный уровень образующихся ГКЦ расположен у середины (глубже, чем E_c-0.50 эВ), или в нижней половине запрещенной зоны [2,3]. Было предположено, что эффект ПТО связан с взаимодействием подвижных ТД с РД [2-4]. Установить природу дефектов, взаимодействующих с РД при образовании ГКЦ, пока не удалось. Природа ГКЦ также не установлена. Поскольку акцепторный уровень ГКЦ может располагаться в нижней половине запрещенной зоны, возникает необходимость исследования особенностей образования и отжига РД в кристаллах p-Si, прошедших ПТО.

Материалы и методы исследования

Исследовались кристаллы p–Si (N_B = 1·10^{14} см$^{-3}$), полученные методом Чохральского (Cz-Si). Содержание кислорода и углерода по данным оптических измерений составляло: N_O = 1.15·10^{18} см$^{-3}$, $N_C \leq$ 1·10^{15} см$^{-3}$. ПТО при температуре 600 °С проводились на воздухе в течение 30 минут. Охлаждение образцов осуществлялось путем их закалки в изопропиловый спирт. Исследуемые образцы облучались быстрыми электронами (Е = 4 МэВ) при 0 °С, Ф = 3.0·10^{14} см$^{-2}$. Изохронные отжиги длительностью 30 минут проводились в интервале температур 50 - 400 °С на воздухе. Концентрация центров определялась из анализа температурных (77-400 К) зависимостей постоянной Холла.

Результаты и их обсуждение

Исследуемые кристаллы p-Cz-Si содержали кислородные термодоноры (~10^{15} см$^{-3}$), образовавшиеся в процессе охлаждения выращенных слитков. Термообработки при Т = 600 °С приводили к отжигу термодоноров, и восстановлению проводимости p-типа в исследуемых кристаллах. Последующие облучения кристаллов приводили к образованию А-центров, междоузельных атомов углерода (C_i), дивакансий и комплексов собственный междоузельный атом - кислородный димер [5]. C_i отжигались в области комнатных температур с образованием комплексов C_i-O_i (уровень у E_V + 0.35 эВ) [6].

На рисунке 1 представлены зависимости концентрации носителей тока как функции положения уровня Ферми в облученных кристаллах p-Cz-Si после отжигов при 150 (1), 250 (2), 350 (3) °С. В кристаллах Si, прошедших ПТО и последующее облучение электронами, при изохронном отжиге наблюдается образование нового дефекта. Положение энергетического уровня (уровень половинного заполнения) вводимого центра оценено как E_V + 0.19 эВ (см. рис.1).

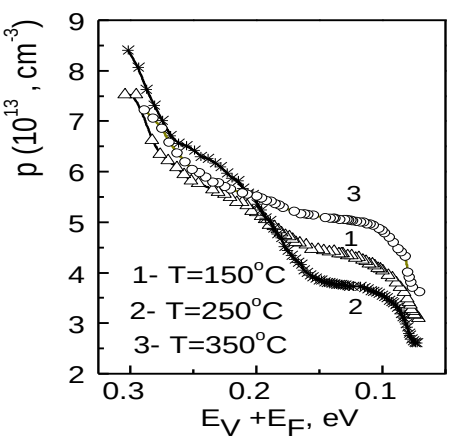


Рис. 1. Температурные зависимости концентрации носителей тока как функции положения уровня Ферми в кристаллах p-Cz-Si, прошедших ПТО (600 °С, 30 минут) после отжигов при температурах: 1 - 150 °С, 2 - 250 °С, 3 - 350 °С

Этот дефект начинает вводиться при $T_{отж}$ = 125-150 °С, присутствует в максимальной концентрации при $T_{отж}$ = 200-300 °С и исчезает при $T_{отж}$ > 350 °С (рис. 2, кр. 2). При $T_{отж}$ = 200-300 °С концентрация $D_{0.19}$ значительно превосходит концентрацию введенных при облучении дивакансий.

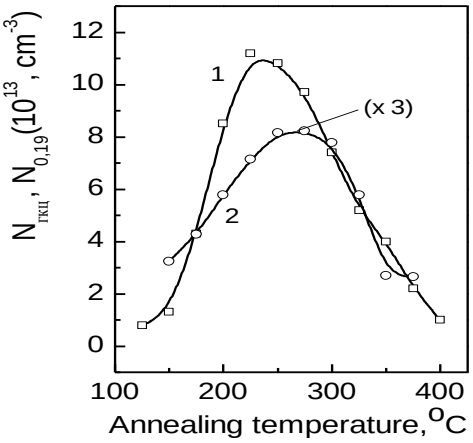


Рис. 2. Зависимость концентрации глубоких компенсирующих центров (кривая 1) в кристаллах n-Cz-Si [2] и дефекта с уровнем E_V + 0.19 эВ (кривая 2) в кристаллах p-Cz-Si от температуры изохронного отжига

Очевидно, что в состав исследуемого центра $D_{0.19}$ входят только основные РД, т.е. либо А-центр, либо комплекс C_iO_i. Как видно из рисунка 1, концентрация C_i-O_i существенно не менялась при $T_{отж}$ = 150-250 °С.

Вероятнее всего, $D_{0.19}$ образуется на основе А-центров. Имеющиеся данные не позволяют однозначно сказать, является ли уровень у E_V + 0.19 эВ донорным, либо акцепторным. Следует, однако, отметить, что образование и отжиг $D_{0.19}$ имеет место в той же области температур, где образуются и отжигаются ГКЦ в n-Cz-Si [2,3].

Ускоренный отжиг А-центров и образование ГКЦ в кристаллах n-Cz-Si, прошедших ПТО при Т = 550-800 °С, может быть связан с присутствием примесных атомов меди или никеля [7]. Эти примеси, обладают как высокой подвижностью при Т > 100 °С, так и высокой растворимостью при Т ~ 600 °С (> 10^{14} $см^{-3}$) [8]. Медь и никель являются одними из наиболее распространенных остаточных примесей в кристаллах Cz-Si и эффективно вводятся при высокотемпературных технологических операциях [9]. Можно предположить, что именно эти примеси принимают участие в формировании центра $D_{0.19}$.

Заключение

Кратковременные ПТО кристаллов p-Cz-Si при Т = 600 °С не оказывают заметного влияния на спектр и эффективность образования основных РД. В то же время в кристаллах, прошедших ПТО, при отжигах в интервале температур 150-350 °С формируются новые электрически - активных центры с уровнем E_V + 0.19 эВ. Эффект ПТО, вероятнее всего, связан с активацией примесей быстродиффундирующих переходных металлов Cu и Ni и их взаимодействием с РД.

Библиографические ссылки

1. Рейви В. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. Москва: Мир; 1984. 470с.
2. Макаренко Л.Ф., Маркевич В.П., Мурин Л.И., Ткачев В.Д. Взаимодействие радиационных и закалочных дефектов в кремнии. *Докл. АН БССР* 1981; 25(11); 988-990.
3. Korshunov F.P., Makarenko L.F., Markevich V.P., Medvedeva I.F., and Murin L.I. Enhanced annealing of radiation defects in pre-heat-treated Si crystals. Proc. Intern. Conf. on the Science and Technology of Defect Contr. in Semic. (Jokohama, 1989); 1990. P. 541–545.
4. Медведева И.Ф., Макаренко Л.Ф., Маркевич В.П., Мурин Л.И. Особенности отжига радиационных дефектов в кристаллах Si, прошедших перед облучением высокотемпературную обработку. *Известия АН БССР* 1991; (3): 19-24.
5. Markevich V.P., Murin L.I., Lastovskii L.S., Medvedeva I.F., Lindström J.L., Peaker A.R., Coutinho J. et al. Electronic properties and structure of a complex incorporating a self-interstitial and two oxygen atoms in silicon. *Solid State Phenomena* 2005; (108-109): 273-278.
6. Murin L.I. On the electrical activity of the C_i - O_i complex in silicon. *Phys. Status Solidi A* 1987; 97(2): K107-K110.
7. Медведева И.Ф., Мурин Л.И., Маркевич В.П., Коршунов Ф.П., Литвинко А.Г., Макаренко Л.Ф. Ускоренный отжиг радиационных дефектов в предварительно термообработанных кристаллах n-Cz-Si.- Труды 13-ого Междунар. совещ. «Радиац. физика тв. тела». Севастополь 2003; 425-429.
8. Kitagawa H. Diffusion and electrical properties of 3d transition-metal impurities in silicon. Solid State Phenomena 2000; (71): 51-72.
9. Kolbesen B.O., Cerva H., Zoth G. Defects and contamination in microelectronic device production. Solid State Phenomena 2001; 76-77: 1-6.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОНАМИ С ЭНЕРГИЕЙ 4 МэВ НА РАБОЧИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРЕМНИЕВЫХ БИПОЛЯРНЫХ ТРАНЗИСТОРОВ

С.А. Мискевич[1)], А.Ф. Комаров[1)], В.Н. Ювченко[1)], А.П. Ермолаев[1)],
С.В. Шпаковский[2)], Ю.В. Богатырёв[3)], Г.М. Заяц[4)]
[1)]*Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, ул. Курчатова 7, Минск 220045, Беларусь, sergei.miskevich@inbox.ru*
[2)]*ОАО «Интеграл» - управляющая компания холдинга «Интеграл», ул. Казинца 121а, Минск*
[3)]*НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки 19, Минск 220072, Беларусь*
[4)]*Институт математики НАН Беларуси, Минск, ул. Сурганова 11, zayats@im.bas-net.by*

В работе рассматриваются процессы, происходящие в биполярных транзисторах на кремнии, при облучении их потоком высокоэнергетических электронов со средней энергией 4 МэВ. Определено, что основной вклад в радиационную деградацию рабочих характеристик данного типа приборов вносит уменьшение времени жизни неравновесных носителей заряда вследствие появления при облучении дефектов - центров рекомбинации. Разработана физико-математическая модель радиационного изменения времени жизни неравновесных носителей заряда в базе транзистора при облучении электронами. Предложен метод расчёта радиационного коэффициента изменения времени жизни неравновесных дырок при облучении электронами 4 МэВ. Проведен расчёт изменения выходных характеристик и коэффициента усиления *p-n-p* биполярного транзистора при облучении электронами.

Ключевые слова: биполярные транзисторы; облучение; электроны; моделирование; коэффициент усиления; время жизни; дефекты.

EFFECT OF 4 MeV ELECTRON IRRADIATION ON THE OPERATING CHARACTERISTICS OF SILICON BJTS

Sergei Miskevich[1)], Alexander Komarov[1)], Vera Yuvchenko[1)], Alexei Ermolaev[1)],
Sergei Shpakovski[2)], Yuri Bogatyrev[3)], Galina Zayats[4)]
[1)]*Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University, 7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, sergei.miskevich@inbox.ru*
[2)]*JSC «INTEGRAL» – «INTEGRAL» Holding Managing Company, 121A Kazintsa Str., 220108 Minsk, Belarus*
[3)]*Scientific-Practical Materials Research Centre, National Academy of Sciences of Belarus, 19 Petrus Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus*
[4)]*Institute of Mathematic, National Academy of Sciences of Belarus 11 Surhanov Str., Minsk, Belarus, zayats@im.bas-net.by*

Semiconductor devices used in space, on atomic objects or in military equipment should have the high radiation hardness. Their manufacturing is expensive and requires the series of the tests of the finished products. To reduce the costs, the computer simulation of device operation is used. The software allows to forecast the malfunction and failure of the semiconductor devices at the design stage.

This work represents the research of processes in the silicon *p-n-p* bipolar junction transistors (BJT) operating under the irradiation of 4 MeV electrons with a dose of up to 10^{15} cm^{-2}. The model of radiation changes of the BJT characteristics is developed. The base of this model is the equation of continuity of non-equilibrium charge carriers describing their distribution within the base area of BJT. Distribution profile defines the recombination losses of non-equilibrium charge carriers and the currents through the terminals. The method of calculation of the radiation factor of lifetime change for the electron flux is proposed. Experimental research was carried out at the “Integral” facility. The dependence of input and output characteristics, collector current and current gain on the radiation dose is obtained and presented in this work. Both simulation and experimental results show the significant deterioration in the BJT performance.

Keywords: BJT; irradiation; electrons; simulation; current gain; lifetime; defects.

Введение

При производстве полупроводниковых приборов с повышенной радиационной стойкостью для снижения материальных и временных затрат на испытания готовых изделий активно применяется компьютерное моделирование работы данных устройств в условиях радиационного воздействия ещё на этапе проектирования. В связи с этим, необходимо наличие эффективных моделей и программного обеспечения, описывающих поведение электронных компонентов в широком диапазоне режимов работы, доз и энергий излучения.

Объект исследования

В настоящей работе было проведено исследование *p-n-p* биполярного транзистора (БТ) КТ3107А производства ОАО «ИНТЕГРАЛ». Облучение прибора произведено на линейном ускорителе ЭЛУ-4 с номинальной энергией электронов E_e= 4 МэВ. Длительность импульсов составляла 5 мкс, частота следования импульсов 200 Гц. Плотность потока электронов (5-10)·10^{11} см$^{-2}$·с$^{-1}$, флюенс электронов $\Phi_e = 5\cdot10^{13}$ - $2\cdot10^{15}$ см$^{-2}$.

Модель

При разработке модели БТ были использованы оригинальные конструктивно-технологические параметры транзистора КТ3107А, включая конфигурацию и размеры областей, профили концентрации легирующих примесей. Модель основана на том, что решающий вклад в радиационную деградацию биполярных транзисторов вносит сокращение времени жизни неравновесных носителей заряда (ННЗ) в базе, вызванное повышением концентрации центров рекомбинации – дефектов кристаллической структуры – при облучении [1]. Время жизни входит в уравнение непрерывности ННЗ [1-4]:

$$\frac{\partial p(x)}{\partial t} = -\frac{p(x)-p_n(x)}{\tau_p(x)} + D_p(x)\frac{\partial^2 p(x)}{\partial x^2} - \\ -\mu_p(x)E(x)\frac{\partial p(x)}{\partial x} - p(x)\mu_p(x)\frac{\partial E(x)}{\partial x}, \quad (1)$$

где $\tau_p(x)$ – время жизни ННЗ, D_p и μ_p– коэффициент диффузии и подвижность ННЗ, p – концентрация ННЗ, p_n – равновесная концентрация ННЗ. В состав данного уравнения входят диффузионная, рекомбинационная и дрейфовая составляющие. Последняя связана с наличием встроенного электрического поля $E(x)$.

Решение уравнения (1) представляет собой пространственно-временное распределение ННЗ по базовой области БТ. Градиент концентрации ННЗ на границах эмиттерного и коллекторного переходов определять эмиттерный и коллекторный токи, а их разность – ток базы.

Зависимость времени жизни ННЗ от условий облучения выражается в следующем виде [5]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + \Delta(E)\sigma_c \upsilon f(E_t - E_f)\Phi, \quad (2)$$

где $\Delta(E)$ – вероятность образования центра рекомбинации, σ_c – сечение захвата носителя заряда, υ – тепловая скорость, E_t – энергетический уровень рекомбинационного центра, введённого облучением, E_f – уровень Ферми, $f(E_t - E_f)$ – вероятность захвата ННЗ рекомбинационным центром. Решение уравнения (1) осуществлялось численно методом Гаусса. Параметры моделирования выбирались исходя из [6] и экспериментальных данных.

Результаты

На рис. 1 представлена зависимость коэффициента усиления БТ от дозы облучения электронами 4 МэВ для различных значений тока коллектора (0.01 – 0.1 А). Прибор включен в активном режиме.

На рис. 2 представлены выходные характеристики БТ до и после облучения дозами 10^{14} – 10^{16} см$^{-2}$ при заданном токе базы 0.8 мА. На рис. 3 представлены результаты моделирования входных характеристик БТ до и после облучения электронами с дозами 10^{13} – 10^{15} см$^{-2}$ и при обратном напряжении на коллекторе 0.2 В.

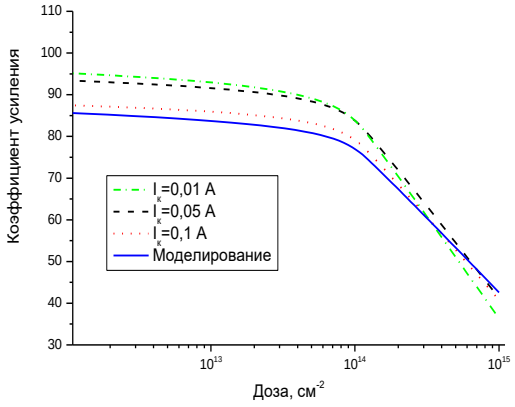


Рис. 1. Зависимость коэффициента усиления БТ от дозы облучения электронами в нескольких режимах работы

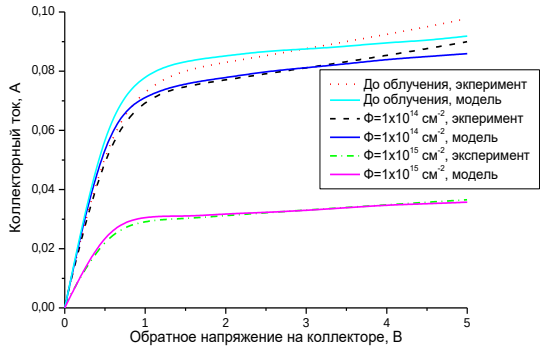


Рис. 2. Выходные характеристики БТ до и после облучения электронами для нескольких значений доз

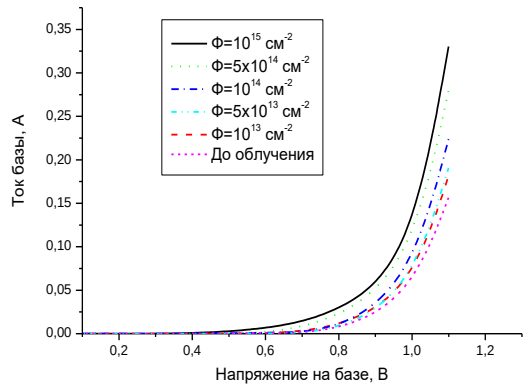


Рис. 3. Входные характеристики БТ до и после облучения электронами

Заключение

Результаты моделирования и данные экспериментальных исследований показывают значительное ухудшение электрических характеристик (снижение выходного тока и коэффициента усиления, повышение тока базы) БТ при облучении быстрыми электронами 4 МэВ. Результаты расчётов по разработанной модели хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Расчётный модуль с разработанной моделью будет включен в программный комплекс по моделированию радиационных изменений рабочих характеристик полупроводниковых приборов.

Библиографические ссылки

1. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. Фуллерены. Москва: Экзамен; 2005. 688 с.
1. Miskiewicz S.A., Komarov A.F., Komarov F.F., Zayats G.M., Soroka S.A. Radiation degradation of bipolar transistor current gain. *Acta Physica Polonica A* 2017; 132: 288 – 290.
2. Мискевич С.А., Комаров Ф.Ф., Комаров А.Ф., Ювченко В.Н., Заяц Г.М. Моделирование радиационных эффектов в биполярных транзисторах. В кн.: Материалы VI Международной конференции «Прикладные проблемы оптики, радиофизики и физики конденсированного состояния». (20-21 мая 2021), г. Минск. Минск: Издательский центр БГУ; 2021. С. 134–136.
3. Мискевич С.А., Комаров А.Ф., Комаров Ф.Ф., Ювченко В.Н. Радиационные изменения рабочих характеристик биполярных транзисторов на кремнии. В кн.: Материалы II Международной конференции «Опто-, микро- и СВЧ-электроника – 2022». (21-23 сентября 2022), г. Минск. Минск: Издательский центр НАН Беларуси; 2022. С. 34-40.
4. Мискевич С.А., Комаров А.Ф., Комаров Ф.Ф., Ювченко В.Н., Ермолаев А.П. Моделирование радиационных изменений рабочих характеристик биполярных транзисторов. В кн.: Материалы XV Международной конференции «Приборостроение-2022». (16-18 октября 2022), г. Минск. Минск: Издательский центр БНТУ; 2022. С. 341–342.
5. Bertolotti M. In: Radiation effects in semiconductors. New York: Plenum press; 1968.
6. Kulkarni S.R., Ravindra M., Joshi G.R., Damle R. High-energy electron induced gain degradation in bipolar junction transistors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 2006; 251: 157-162.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ В АТМОСФЕРЕ

М.А. Мокеев, М.С. Воробьёв, С.Ю. Дорошкевич, М.С. Торба, Р.А. Картавцов
Институт сильноточной электроники СО РАН,
пр. Академический 2/3, Томск 634055, Россия, maks_mok@mail.ru

В статье рассмотрена возможность модификации адгезионных свойств пленок полиэтилена электронным пучком в атмосфере с целью производства композиционных материалов. Модификацию проводили на широкоапертурном (750×150 мм) низкоэнергетическом (до 200 кэВ) ускорителе электронов «ДУЭТ» с сеточным плазменным катодом на основе дуги низкого давления и выводом субмиллисекундного пучка большого сечения в атмосферу. Методом исследования краевого угла смачивания определено, что модификация пленок полиэтилена в различных пострадиационных интервалах улучшает адгезионные свойства, а краевой угол был снижен с 101° исходных до 83°. Методом инфракрасной спектроскопии обнаружено формирование кислородосодержащих (C=O, C-O) функциональных групп и увеличение относительной интенсивности полос поглощения, что свидетельствует о химическом изменении структуры поверхности, способствующие улучшению адгезионных свойств.

Ключевые слова: электронный пучок; ускоритель электронов; плазменный катод; полимерные пленки; адгезия; полиэтилен; модификация.

RESEARCH OF ADHESIVE PROPERTIES OF POLYETHYLENE FILMS MODIFIED BY AN ELECTRON BEAM IN THE ATMOSPHERE

M.A. Mokeev, M.S. Vorobyov, S.Yu. Doroshkevich, M.S. Torba, R.A. Kartavtsov
Institute of High Current Electronics, SB RAS,
2/3 Akademichesky Ave., 634055 Tomsk, Russia, maks_mok@mail.ru

The article considers the possibility of modifying the adhesive properties of polyethylene films by an electron beam in the atmosphere in order to produce composite materials. The modification was carried out on a wide-aperture (750×150 mm) low-energy (up to 200 keV) electron accelerator "DUET" with a grid plasma cathode based on a low-pressure arc and the output of a submillisecond beam of large cross-section into the atmosphere. By the method of investigation of the wetting edge angle, it was determined that the modification of polyethylene films in various radiation intervals improves the adhesive properties, and the edge angle was reduced from 101° of the original to 83°. Infrared spectroscopy revealed the formation of oxygen-containing (C = O, C-O) functional groups and an increase in the relative intensity of the absorption bands, which indicates a chemical change in the structure of the surface, contributing to the improvement of adhesive properties.

Keywords: electron beam; electron accelerator; plasma cathode; polymer films; adhesion; polyethylene; modification.

Введение

Композиционные материалы на основе полимерных пленок находят всё большее применение в промышленности [1], в частности, можно отметить необходимость создания липких лент, которые используются для изоляции трубопроводов [2]. Одной из технических особенностей полимеров является их низкая гидрофильность, что приводит к необходимости принятия дополнительных мер по ее увеличению с целью улучшения адгезионных свойств поверхности.

Применение новых композиционных материалов в том числе обусловлено разработкой и использованием новых методов и подходов, а в частности, разработкой и созданием нового оборудования для модификации, удовлетворяющего промышленным требованиям (не только по качеству, но и по производительности). Например, для их создания могут использоваться низкоэнергетические ускорители электронов,

позволяющие осуществлять генерацию электронных пучков большого сечения с их выводом в атмосферу [3, 4].

Целью данной работы являлось определение принципиальной возможности модификации пленок полиэтилена (далее ПЭ) низкоэнергетическим (до 200 кэВ) субмиллисекундным электронным пучком большого сечения, выведенным в атмосферу. Модификацию проводили на модернизированном импульсном широкоапертурном ускорителе электронов «ДУЭТ» с сеточным плазменным катодом и выводом генерируемого пучка большого сечения (15×75 см^2) в атмосферу [5]. Принципиальная схема ускорителя приведена на рисунке 1.

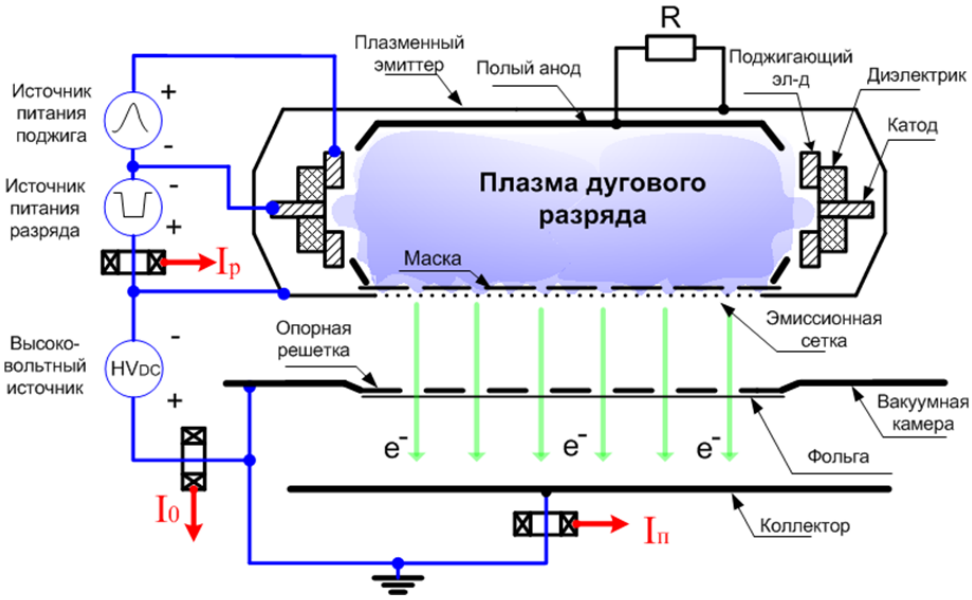


Рис. 1. Принципиальная схема ускорителя “Дуэт”

Модификация пленок полиэтилена толщиной 150 мкм осуществлялась при ускоряющем напряжении 160 кВ, плотности тока пучка в импульсе ≈ 10 мА/см^2, длительности импульса 100 мкс и частоте следования импульсов 2 с$^{-1}$. Режимы модификации пленок полиэтилена отличались количеством импульсов: 100, 500 и 1000.

Основная часть

Из литературных данных известно, что модификация пленок полиэтилена в атмосфере приводит к изменению краевого угла смачивания – основного показателя смачиваемости поверхности [6]. Для определения краевого угла смачивания применялся метод “лежащей капли”. В качестве жидкости для исследования применялась дистиллированная вода. Результаты проведенных исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1. Краевой угол смачивания пленок полиэтилена

Количество импульсов	Краевой угол смачивания, °
0 (исходный полиэтилен)	101
100	92
500	85
1000	83

Полученные результаты свидетельствуют о снижении краевого угла смачивания после модификации, что приводит к улучшению смачиваемости и гидрофильности поверхности. Краевой угол смачивания модифицированной пленки ПЭ по сравнению с исходной уменьшился до 83, что может являться следствием изменения

химического строения поверхности и ее функционализации.

Методом инфракрасной (ИК) спектроскопии было изучено химическое строение поверхности пленок ПЭ, модифицированных электронным пучком в атмосфере [7]. Исследование проведено согласно ГОСТ Р 57941-2017 «Композиты полимерные. Инфракрасная спектроскопия. Качественный анализ» при помощи ИК-спектрометра ALPHA (Bruker, США) с приставкой МНПВО (кристал ZnSe), на оборудовании лаборатории Химии полимеров БИП СО РАН. Результаты исследования представлены на рисунке 2.

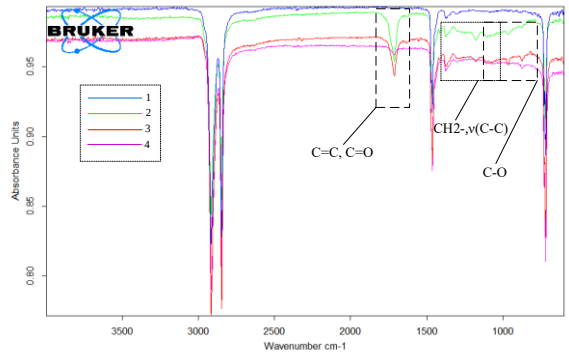


Рис. 2. Инфракрасные спектры пленок полиэтилена: 1 – исходный, 2 – 100 импульсов, 3 – 500 импульсов, 4 – 1000 импульсов

При различных пострадиационных интервалах на поверхности модифицированных пленок ПЭ наблюдается формирование новых функциональных групп: в области 1700-1650 см$^{-1}$ групп C=C и C=O; в области 1300-1100 см$^{-1}$ отмечены колебания, вызванные формирование CH2- и ν(C-C) групп, в области 1200-1000 см$^{-1}$ – валентные колебания C-O–групп, указывающие на окисление и функционализацию поверхности. При увеличении количества импульсов разряда наблюдается увеличение относительной интенсивности полос поглощения, что может свидетельствовать об увеличении концентрации углерода (C) и кислорода (O) относительно водорода (H), находящимся в составе исходной пленки ПЭ.

Заключение

На основании проведенных исследований было установлено, что модификация пленок полиэтилена электронным пучком в атмосфере обеспечивает образование кислородосодержащих функциональных групп (C-O; C=O), способствующих улучшению адгезионных свойств и смачиваемости. Это открывает новые дополнительные возможности использования ускорителей электронов в промышленности, обеспечивая не только удовлетворительное качество поверхности обрабатываемого изделия, но и удовлетворительную производительность радиационного электронно-пучкового процесса облучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Проект № 20-79-10015).

Библиографические ссылки

1. Власенко Ф.С., Раскутин А.Е. Применение полимерных композиционных материалов в строительных конструкциях. *Труды ВИАМ* 2013; (8): 4-13.
2. Заикин А.Е., Софьина С.Ю., Стоянов О.В. Полимерные ленты с клеевым слоем для антикоррозионой изоляции трубопроводов. *Вестник Казанского технологического университета* 2010; (6): 98-112.
3. Бугаев С.П., Крейндель Ю.Е., Щанин П.М. Электронные пучки большого сечения. М:: Энергоатомиздат, 1984. 112 с.
4. Коваль Н.Н., Окс Е.М., Протасов Ю.С., Семашко Н.Н. Эмиссионная электроника. М: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009. 596 с.
5. Воробьёв М.С., Коваль Н.Н., Сулакшин С.А. Источник электронов с многоапертурным плазменным эмиттером и выводом пучка в атмосферу. *ПТЭ* 2015; (5): 112-120.
6. Ананьев В.В., Перетокин Т.Н., Заиков Г.Е., Софьина С.Ю. Модификация адгезионных свойств полимерных пленок обработкой коронным разрядом. *Вестник Казанского технологического университета* 2014: 17(5): 116-119.
7. Наканиси К. Инфракрасная спектроскопия и строение органических соединений. М.: Мир. 1965. 216 с.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ В СВЕРХШИРОКОЗОННОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ β-Ga_2O_3

А.А. Никольская[1)], Д.С. Королев[1)], А.Н. Михайлов[1)], А.В. Кудрин[1)], В.Н. Трушин[1)], П.А. Юнин[1), 2)], М.Н. Дроздов[2)], А.А. Конаков[1)], А.А. Ревин[1)], Е.В. Окулич[1)], Д.И. Тетельбаум[1)]

[1)]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина 23/3, Нижний Новгород 603022, Россия*

[2)]*Институт физики микроструктур РАН, ГСП-105, Нижний Новгород 603095, Россия, nikolskaya@nifti.unn.ru, dmkorolev@phys.unn.ru, mian@nifti.unn.ru, kudrin@nifti.unn.ru, trushin@phys.unn.ru, yunin@ipmras.ru, drm@ipmras.ru, konakov@nifti.unn.ru, revinalexandre@yandex.ru, jenuha@ya.ru, tetelbaum@phys.unn.ru*

Оксид галлия (Ga_2O_3) в последнее время привлекает большое внимание в связи с перспективой его применения в силовой электронике и ряде других областей. При этом важную роль играет разработка контролируемых и воспроизводимых способов легирования этого материала различными примесями. Наиболее употребительным методом легирования полупроводников является ионная имплантация. Однако, для Ga_2O_3 исследование закономерностей ионной имплантации находится еще в начальной стадии. В настоящей работе начат цикл работ по выявлению закономерностей ионно-лучевой модификации свойств Ga_2O_3. Рассмотрено изменение структуры и электрофизических параметров слоев монокристаллического β-Ga_2O_3, подвергнутого облучению ионами Si^+, в зависимости от режимов имплантации и последующего отжига. Обсуждаются фазовые превращения в эпитаксиальных плёнках Ga_2O_3, облученных ионами Si^+. Исследовано изменение структурного совершенства слоев β-Ga_2O_3 в процессе облучения ионами B^+ и последующего отжига. Обнаружено сильное перераспределение имплантированного бора в процессе постимплантационного отжига.

Ключевые слова: оксид галлия; ионная имплантация; разупорядочение структуры; фазовые превращение; ионное легирование; электрофизические свойства; перераспределение примеси

SOME FEATURES OF ION IMPLANTATION IN ULTRAWIDE BAND GAP SEMICONDUCTOR β-Ga_2O_3

A.A. Nikolskaya[1)], D.S. Korolev[1)], A.N. Mikhaylov[1)], A.V. Kudrin[1)], V.N. Trushin[1)], P.A. Yunin[1), 2)], M.N. Drozdov[2], A.A. Konakov[1)], A.A. Revin[1)], E.V. Okulich[1)], D.I. Tetelbaum[1)]

[1)]*Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 23/3 Gagarina Ave., 603022 Nizhny Novgorod, Russia*

[2)]*Institute for Physics of Microstructure of the RAS, GSP-105, 603950 Nizhny Novgorod, Russia, nikolskaya@nifti.unn.ru, dmkorolev@phys.unn.ru, mian@nifti.unn.ru, kudrin@nifti.unn.ru, trushin@phys.unn.ru, yunin@ipmras.ru, drm@ipmras.ru, konakov@nifti.unn.ru, revinalexandre@yandex.ru, jenuha@ya.ru, tetelbaum@phys.unn.ru*

Gallium oxide (Ga_2O_3) has recently received considerable attention due to its potential application in power electronics and a variety of other areas. At the same time, it is important to develop controlled and reproducible methods for doping this material with various impurities. Among the most commonly used methods for doping semiconductors is ion implantation. However, for Ga_2O_3, the study of the regularities of ion implantation is still in its early stages. In this study, a series of experiments aimed at revealing the patterns of ion-beam modification of Ga_2O_3 properties has been initiated. The changes in the structure and electrical parameters of single-crystal β- Ga_2O_3 layers after being subjected to Si^+ ion irradiation are analyzed, taking into consideration the implantation mode and subsequent annealing. Additionally, it discusses the phase transformations of Ga_2O_3 epitaxial films caused by Si^+ ion irradiation. The research investigates the changes in the structural perfection of β-Ga_2O_3 layers during irradiation with B^+ ions and subsequent annealing. Strong boron implant redistribution was discovered during post-implantation annealing.

Keywords: gallium oxide; ion implantation; structural disorder; phase transformations; ion doping; electrophysical properties; impurity redistribution.

Введение

В последние годы возник взрывной интерес к давно известному, но ранее мало изученному полупроводнику Ga_2O_3. Этот интерес связан с потребностями ряда областей индустрии (электротранспорт, связь, экология, безопасной в горной промышленности и др.) в электронных приборах, создаваемых на базе сверхширокозонных полупроводников, среди которых Ga_2O_3 занимает лидирующие позиции благодаря своим уникальным свойствам (высокое пробивное напряжение, фоточувствительность к УФ излучению, термо- и радиационная стойкость, газочувствительность к взрывоопасным газам и кислороду при высоких температурах и др.) [1]. Хорошо известно, что наиболее эффективным способом модификации свойств материалов, необходимым при изготовлении полупроводниковых приборов, является ионная имплантация. Однако, для Ga_2O_3 исследование закономерностей ионной имплантации находятся еще в эмбриональной стадии [1].

Между тем, исследования в данной области требуют наиболее детального, дифференцированного подхода в связи с рядом особенностей, присущих данному методу. Ga_2O_3 обладает ярко выраженным полиморфизмом. Среди его полиморфных модификаций стабильной при нормальных условиях является только одна – β-фаза, исследования которой сталкиваются с трудностью, обусловленной низкой симметрией – моноклинная сингония, существование нескольких кристаллографически независимых позиций атомов Ga и O, а также междоузельных позиций, ионный характер связей, фазовые превращения при внешних воздействиях, отсутствие данных о потенциальных межатомных взаимодействиях, что затрудняет компьютерное моделирование процессов методом молекулярной динамики и др.

В последнее время нами начат цикл исследований в области ионной имплантации Ga_2O_3. Ниже изложены основные полученные результаты.

Основная часть

1. Ионное легирование β-Ga_2O_3 кремнием. Кремний в Ga_2O_3 является мелким донором (замещая атомы галлия) и наиболее часто используется при изготовлении полевых транзисторов, диодов и др. для создания сильнолегированных областей с целью формирования омических контактов. Нами исследовались структурные и электрофизические свойства ионно-легированных кремнием слоёв. Использовались полуизолирующие кристаллы β-Ga_2O_3:Fe, с ориентацией поверхности (010) и (-201). Энергия ионов Si^+ составляла 100 кэВ, доза варьировалась в интервале $1\ 10^{14} – 1\ 10^{15}$ $см^{-2}$, отжиг проводился в интервале температур 600 – 1000 °C. Изучение структурного совершенства облученных образцов методом рентгеновской дифракции показало, существование нарушенного слоя, испытывающего деформацию сжатия в латеральном направлении (что свидетельствует о доминировании дефектов междоузельного типа). После отжига при 850 °C деформация исчезает, то есть структура восстанавливается. Наиболее важной и неожиданный результат, полученный при измерении электрофизических свойств (методом эффекта Холла), сообщает о том, что при определенных дозах и высоких температурах отжига (850-950 °C) концентрация электронов существенно превышает концентрацию имплантированных атомов Si, то есть в легированном слое, наряду с кремнием присутствуют мелкие доноры, связанные с остаточными дефектами. При увеличении дозы или температуры отжига выше некоторых значений эффективность легирования резко снижается, предположительно вследствие образования дефектов другого типа, либо замещение кремнием узлов кислородной подрешётке, где Si также служит акцептором.

2. Методом рентгеновской дифракции установлено, что структура облученного ионами Si^+ β-Ga_2O_3 до отжига сильно зависит от ориентации поверхности кристаллов. Если для ориентации (-201) су-

ществует латеральное сжатие, то для (010), наоборот, растяжение, причём степень разупорядочения выше, чем для (-201). Это объясняется анизотропией решётки β-Ga_2O_3, определяющей возможность миграции междоузельных атомов по открытым каналам <010> к поверхности и их аннигиляции на поверхности [2].

3. Тем же методом установлена возможность превращения фазы β-Ga_2O_3 в фазу ε(κ) при облучении эпитаксиальных плёнок Ga_2O_3 на подложке сапфира.

4. При ионном легировании β-Ga_2O_3 ионами B^+ с энергией 40 кэВ установлено, что при достаточно больших дозах наблюдается сильное перераспределение атомов бора в результате отжига: атомы бора испытывают миграцию в область с максимальной концентрацией радиационных дефектов, вследствие чего на профиле распределении примеси формируются два максимума [3]. При меньших дозах такое явление не наблюдается. Предполагается, что сегрегация происходит в процессе твердофазной рекристаллизации сильно разупорядоченного слоя.

5. Компьютерное моделирование из первых принципов показало, что при высоких концентрациях бора замещение атомами этой примеси вакансий Ga энергетически невыгодно. Также из первых принципов рассчитана зонная структура β-Ga_2O_3 при различных концентрациях бора и установлено противоположное по знаку изменение ширины запрещенной зоны для прямых и непрямых межзонных переходов.

Заключение

Полученные результаты показали нетривиальные закономерности ионной имплантации Ga_2O_3 требующие большего объема дальнейших экспериментальных и теоретических исследований. В частности, актуальной остаётся проблема установления возможности получения с помощью данного метода оксида галлия p-типа, так как до сих пор не получена достаточно надёжных данных о создании дырочного материала Ga_2O_3 с достаточной для практики проводимостью путём легирования акцепторными примесями, хотя теоретические работы представляют некоторые достижения этой цели. Ионная имплантация, будучи сугубо неравновесным методом, представляется наиболее перспективной областью для таких исследований.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-00052, https://rscf.ru/project/23-79-00052/.

Библиографические ссылки

1. A. Nikolskaya, E. Okulich, D. Korolev, A. Stepanov, D. Nikolichev, A. Mikhaylov, D. Tetelbaum, A. Almaev, C.A. Bolzan, A. Buaczik, R. Giulian, P.L. Grande, A. Kumar, M. Kumar, D. Gogova Ion implantation in β-Ga_2O_3: Physics and technology. *Applied Physics Reviews* 2021; 39: 030802.
2. V. Trushin, A. Nikolskaya, D. Korolev, A. Mikhaylov, A. Belov, E. Pitirimova, D. Pavlov, D. Tetelbaum Disordering of β-Ga_2O_3 upon irradiation with Si^+ ions: effect of surface orientation. *Materials Letters* 2022; 319: 132248.
3. A.A. Nikolskaya, D.S. Korolev, V.N. Trushin, M.N. Drozdov, P.A. Yunin, E.A. Pitirimova, A.V. Kudrin, E.V. Okulich, V.I. Okulich, A.N. Mikhaylov, D.I. Tetelbaum Structural disorder and distribution of impurity atoms in β-Ga_2O_3 under boron ion implantation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 2023; 537: 65-70.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДЕЛОКАЛИЗАЦИИ ЗАРЯДА МОНОКРИСТАЛЛА $TlGaSe_2$ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ 220 – 260 K

А.П. Одринский
ГНУ «Институт технической акустики» НАН Беларуси,
пр. Людникова 13, Витебск 210009, Беларусь, a.odrinsky@gmail.com

Метод фотоэлектрической релаксационной спектроскопии (*PICTS*) использован для исследования процессов делокализации заряда в 2*D*-структурированном монокристалле сегнетоэлектрика-полупроводника $TlGaSe_2$:Nd. Сравнением с результатами ранних исследований нелегированного кристалла обнаружено смещение графика Аррениуса процесса делокализации заряда, регистрируемого в области температуры наблюдения аномальной реакции кристалла на свет, интерпретированное в рамках усиления термоэмиссии заряда в нелегированном кристалле.

Ключевые слова: 2-D сегнетоэлектрики; центры локализации заряда; PICTS; усиление эмиссии; фотогальванический ток**.**

INVESTIGATION OF CHARGE THERMAL DELOCALIZATION OF MONOCRYSTAL $TlGaSe_2$ IN THE TEMPERATURE REGION 220 - 260 K

Andrey & P. Odrinsky
Institute Technical Acoustics NAS Belarus,
13 Ludnikova Ave., 210009 Vitebsk, Belarus, a.odrinsky@gmail.com

Photo-induced current transient spectroscopy (*PICTS*) technique is applied for studying the processes of charge delocalization in 2D-structured single crystal of $TlGaSe_2$:Nd ferroelectric-semiconductor. Keep in mind the presence of photo galvanic effect in crystal main attention was paid the process of charge delocalization in temperature region 220-280 K. It is show that this process connected with native defects of $TlGaSe_2$ that involving in formation of electret's states of crystal. Arrenius plot of this process was shifted in high temperature direction as compared with results of early researches on undoped crystal of $TlGaSe_2$. This is good coincided with weak photo galvanic effect in neodim doped crystal. Thus, we have the thermo emission enhancement effect in undoped crystal of $TlGaSe_2$. As explanation of this emission enhancement the effect of phonon-assistant tunneling was proposed.

Keywords: 2-D ferroelectrics; charge localization centers; PICTS; emission enhancement; photo galvanic current.

Введение

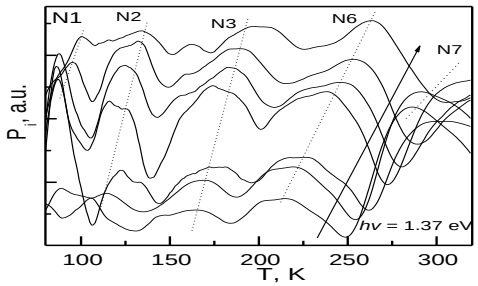
Для сегнетоэлектриков-полупроводников, обладающих склонностью к неоднородности электрических характеристик, изменениям внутренних электрических полей под влиянием внешних воздействий, способность дефектов кристаллической структуры, включая атомы вводимых примесей, выступать в роли центров локализации носителей заряда (ЦЛЗ) приобретает особую важность.

В настоящей работе представлены результаты исследования легированного неодимом кристалла методом фотоэлектрической релаксационной спектроскопии (*PICTS*). Рассматривая кристалл $TlGaSe_2$ как прототип сегнетоэлектрического фотовольтаического преобразователя солнечной энергии принципиально нового типа [1] основное внимание уделено процессу делокализации заряда с ЦЛЗ вносящих существенный вклад в формирование пространственной электрической неоднородности кристалла в низкотемпературной сегнето-фазе. Обсуждаются особенности развития данного процесса делокализации заряда в легированном и не легированном $TlGaSe_2$.

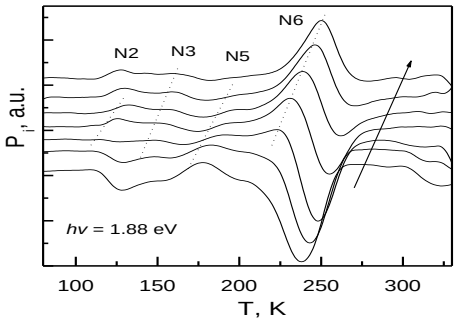
Основная часть

PICTS-исследования 2D-структурированных монокристаллов $TlGaSe_2$, легированных неодимом в режиме, провоцирующем аномалии реакции кристалла на

свет (возбуждение с $h\nu \geq 1.8$ eV) обнаружили существенное ослабление фотогальванических явлений в кристалле. Тестирование эволюции реакции кристалла на фотовозбуждение с $h\nu \geq E_g$ в изотермическом режиме подтвердили ослабление действия фотогальванической эдс в данных образцах.



(а)



(б)

Рис. 1. Наборы PICTS-спектров кристалла $TlGaSe_2$:Nd при возбуждении с а) $h\nu$ = 1.37 eV; *б)* $h\nu$ = 1.88 eV. Стрелкой указана последовательность характеристического времени релаксации спектра: а) 33.9 ms, 20.1 ms, 9.88 ms, 3.23 ms, 1.59 ms, 0.82 ms, 0.35 ms; *б)* 31.4 ms, 18.1 ms, 9.88 ms, 4.76 ms, 2.46 ms, 1.18 ms, 0.61 ms. Спектры нормированы по высоте доминирующего пика

На рис. 1 показаны наборы PICTS-спектров кристалла $TlGaSe_2$:Nd. Значительный интерес представляет процесс делокализации заряда обозначенный как N6, регистрируемый в области температуры T ~ 220-280 K. В данной области наблюдалось изменение механизма формирования аномалий реакции $TlGaSe_2$ на свет [2]: при T < 235 K доминирует реакции, обусловленная формирующимися в низкотемпературной сегнето-фазе электретными состояниями, тогда как при T > 235 K доминирующая реакция обусловлена действием фотогальванической эдс. Это дает основания рассматривать данный процесс делокализации заряда как характерный для $TlGaSe_2$, обусловленный собственными дефектами кристалла, участвующими в формировании электретных состояний кристалла.

На $TlGaSe_2$:Nd процесс N6 устойчиво регистрируется при варьировании энергии квантов возбуждающего излучения. В тоже время PICTS-спектры, регистрируемые в режиме провокации аномалий имеют характерный вид (см. рис. 1 b), наблюдавшийся и на легированных Er и Tb образцах, а также на отдельных образцах нелегированного кристалла в режиме инжекции с контактов. Из анализа изменений высоты пика в наборе спектров по методике из работы [3] следует, что такой вид спектра обусловлен модификацией вклада в релаксацию фотоотклика всех регистрируемых процессов делокализации за исключением N6. Это хорошо согласуется с предположением о N6 как характерном собственном дефекте, вносящем значительный вклад в формирование электретных состояний.

Приведенный на рис. 2 график Аррениуса для N6 существенно сдвинут относительно данных, полученных на образцах нелегированного кристалла, на которых наблюдались ярко выраженные аномалии реакции на свет. Однако наблюдается близкое положение графика Аррениуса с данными, полученными из анализа спектров характерного вида (см. рис. 1 b), регистрировавшихся на иных образцах. Можно заключить, что регистрируемый в области температуры T ~ 220-260 K процесс делокализации заряда обусловлен ЦЛЗ, характерным для $TlGaSe_2$, который на нелегированном кристалле протекает в условиях усиления термоэмиссии с ЦЛЗ.

Оценка усиления термоэмиссии данного процесса вследствие эффекта Пула-Френкеля [5] показала неспособность объяснить сдвиг по температуре графика Аррениуса. Однако существенно более строгая зависимость усиления термоэмиссии от напряженности поля для эффекта

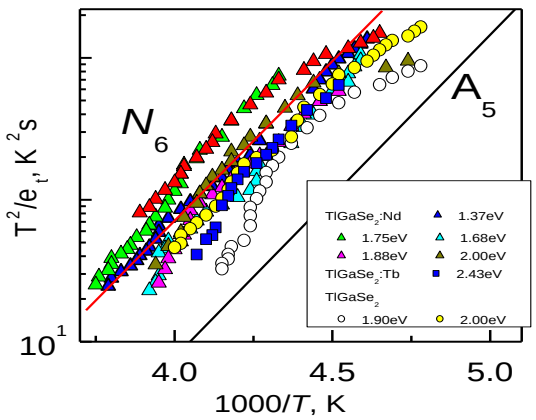


Рис. 2. График Аррениуса процесса делокализации заряда: a) треугольники - N6 на кристалле $TlGaSe_2$:Nd при различной энергии квантов возбуждающего излучения; b) квадраты – на $TlGaSe_2$:Tb; c) кружки – на нелегированном $TlGaSe_2$ в режиме инжекции с контактов: d) прямая линия – по данным [4] на нелегированном $TlGaSe_2$.

туннелирования с участием фононов (phonon-assistant tunneling) [6] вполне приемлема для объяснения температурного сдвига графика.

Заключение

Таким образом, при исследовании кристалла $TlGaSe_2$:Nd методом фотоэлектрической релаксационной спектроскопии в области температуры T ~ 220-260 K зарегистрирован процесс делокализации заряда обусловленный характерными для кристалла центрами локализации заряда. Сопоставлением графика Аррениуса данного процесса с данными, полученными на нелегированном кристалле $TlGaSe_2$, обнаружено усиление термоэмиссии заряда для нелегированного кристалла и предложена модель усиления термоэмиссии вследствие эффекта туннелирования с участием фононов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант № Ф22-127.

Библиографические ссылки

1. Одринский А.П. Фотогальванические токи и электрическая неоднородность 2-D структурированного монокристалла сегнетоэлектрика-полупроводника. *Физика твердого тела* 2021; 63(8): 1024-1029.
2. Одринский А.П., Seyidov M.-H.Yu, Мамедов Т.Г., Алиева В.Б. Параметрический резонанс и фотогальванические токи в слоистом кристалле TlGaSe2. *Физика твердого тела* 2017; 59(3): 447-452.
3. Одринский А.П., Мамедов Т.Г, Seyidov M.H.Yu, Алиева В.Б. Фотоэлектрическая активность структурных дефектов монокристалла сегнетоэлектрика-полупроводника TlInS2:La. *Физика твердого тела* 2014; 56(8): 1554-1558.
4. Seyidov M.H., Mikailzade F.A, Uzun Talip, Odrinsky A.P., Yakar Emin, Aliyeva V.B. et al. Identification of Intrinsic Deep Level Defects Responsible for Electret Behavior in $TlGaSe_2$ Layered Semiconductor *Physica B: Physics of Condensed Matter* 2016; 483: 82-89.
5. Frenkel J. On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semiconductors. *Physical Review B* 1938; 54: 647-649.
6. Ganichev S.D., Ziemann E., Prettl W., Yassievich I.N., Istratov A.A. and Weber E. R. Distinction between the Poole-Frenkel and tunneling models of electric-field-stimulated carrier emission from deep levels in semiconductors. *Physical Review B* 2000; 61: 10361-10366.

ВЛИЯНИЕ ХИРАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ОБЪЕКТОВ НА РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

Б.Л. Оксенгендлер[1), 2)], С.Х. Сулейманов[1)], Н.Н. Никифорова[1)], А.Ф. Зацепин[2)], А.С. Дорошкевич[3)], Ж.В. Мезенцева[3)], С.Е. Максимов[4)], Х.Б. Ашуров[4)]
[1)]*Институт материаловедения Академии Наук Республики Узбекистан, ул. Г. Мавлянова 2Б, Ташкент 700084, Узбекистан, oksengendlerbl@yandex.ru, nikiforovann@mail.ru*
[2)]*Физико-технологический институт Уральского федерального университета, ул. Мира 21, Екатеринбург 620002, Россия, a.f.zatsepin@urfu.ru*
[3)]*Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия, zhanna.mezentseva@gmail.com*
[4)]*Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арифова Академии Наук Республики Узбекистан, ул. Дормон йўли 33, Ташкент100125, Узбекистан, maksimov_s@yahoo.com, ashurov@iplt.uz*

Кратко рассмотрено образование дефектов на хиральной цепи в рамках ряда радиационных процессов, включая Оже-деструкцию. Показано, что использованная методология может быть применена для объяснения и предсказания особенностей ряда радиационных макроэффектов и определения их места в современной общей идеологии «complexity».

Ключевые слова: радиационные эффекты; хиральность; Оже-деструкция; упругое рассеяние; «complexity».

INFLUENCE OF THE CHIRAL STRUCTURE OF OBJECTS ON RADIATION EFFECTS

B.L. Oksengendler[1), 2)], S.Kh. Suleymanov[1)], N.N. Nikiforova[1)], A.F. Zatsepin[2)], A.S. Doroshkevich[3)], Zh.V. Mezentseva[3)], S.E. Maksimov[4)], Kh.B. Ashurov[4)]
[1)]*Institute for Material Sciencies of Academy of Sciencies of the Republic of Uzbekistan, 2B G. Mavlyanov Str., 700084 Tashkent, Uzbekistan, oksengendlerbl@yandex.ru,* nikiforovann@mail.ru
[2)]*Institute of Physics and Technology of Ural Federal University, 21 Mira Str., 620002 Ekaterinburg, Russia, a.f.zatsepin@urfu.ru*
[3)]*Joint Institute for Nuclear Research, 6 Joliot-Curie Str., 141980 Dubna, Moscow Region, Russia, zhanna.mezentseva@gmail.com*
[4)]*Arifov Institute of ion plasma and laser technologies, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, 33 Dormon Yuli Str., 100125 Tashkent, Uzbekistan, maksimov_s@yahoo.com, ashurov@iplt.uz*

The formation of defects on a chiral chain is shortly considered in the framework of some radiation processes, including Auger destruction. It is shown that the methodology used can be applied to explain and predict the features of a number of radiation macroeffects and determine their place in the modern general ideology of "complexity".

Keywords: radiation effects; chirality; Auger destruction; elastic scattering; «complexity».

Введение

Хиральность, являясь одной из важнейших структурных характеристик живых и неживых объектов, играет особо существенную роль именно в радиационно-физических процессах, которые, как представляется [1], ответственны за взаимные переходы живого и неживого со-

стояния материи. Кроме этого, фундаментального обстоятельства, необходимо иметь в виду резко увеличивающееся число нанохиральных структур и их значимость для современной техники и технологии (при неизменном участии радиации) [2]. В этой связи в настоящей работе изучаются особенности механизмов радиационных атомных перестроек, где базовое значение имеют хиральные свойства облучаемых объектов.

Модели радиационных процессов в хиральных средах

Радиационная физика конденсированного состояния (РФКС) вполне доказательно выделяет три типа причин, приводящих к радикальным изменениям в РФКС:

1. Появление новых типов аппаратуры и устройств, осуществляющих существенную модификацию генерируемой радиации.
2. Появление новых типов облучаемых объектов, причём эта новизна может быть обусловлена как физико-химией, так и структурой.
3. Появление новой концепции, касающейся и физики конденсированного состояния, распространение которой в область радиационной физики представляется крайне актуальным.

Отметим, что на границе XX и XXI веков все эти три позиции не только стали распространёнными, но и осуществили перекрывание с учётом как физико-химических, так и структурных особенностей (Рис.1), в отличие от того, что имело место ранее [3].

Сейчас можно полагать, что наибольшее значение по п.1 (аппаратура) сфокусировано на высокоинтенсивной радиации и радиации широкого энергетического спектра (типа синхротрона и Большой Солнечной Печи [4]). По п.2 –это появление новых объектов типа нано, фрактальности, комбинированной малой размерности, хиральности и иерархичности структур. Третья позиция (новая концепция РФКС) связана с объединением идей синергетики в концепцию т.н. «complexity» [2], применимую и в случаях, явно не подпадающих под метод синергетики (например, модели Пригожина, использующие коэффициенты диффузии компонентов и др.).

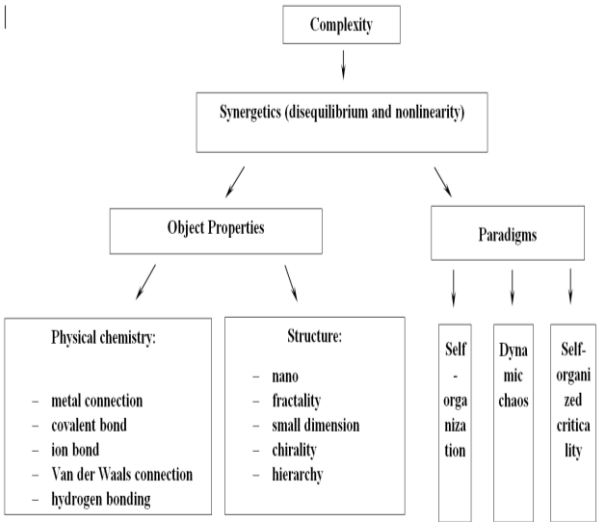


Рис. 1. Схема расширенной концепции «Complexity»

Как известно, существует несколько каналов передачи энергии радиации веществу: упругое рассеяние, тепло, ионизация, упругие и ударные волны [5]. Последовательное применение к хиральным средам особенностей элементарных актов не рассматривалось. В данной работе сделана попытка устранения этого пробела.

Механизм ионизации

Рассмотрим длинные полимерные цепи 2 типов: без хиральности и с хиральностью. Здесь важны особенности процессов Оже-деструкции, вызванной первичной ионизацией К-оболочки наиболее тяжёлых (многоэлектронных) атомов этих полимерных цепей. В обеих цепях первая стадия (К-ионизациия) идёт одинаково и характеризуется сечением σ_K; на второй происходит Оже-каскад с выносом в валентную оболочку заряда Z с вероятностью $\alpha_A(Z)$; на третьей стадии ожидается «кулоновский взрыв» образовавшегося многократного заряда Z, если не произойдёт «заливание» этого заряда окружаю-

щими электронами. Именно на этой стадии результаты радиационного воздействия различны. Ранее показано [6], что вероятность «взрыва» в условиях конкуренции заливания определяется как

$$\eta = \exp\left[-\tau_+/\tau_e\right] \approx \exp\left[-\Delta E_V/\hbar\omega_D\right] \quad (1)$$

где $\tau_+ \approx 5*10^{-14}$ с, ω_D – дебаевская частота в цепи, ΔE_V – ширина валентной зоны полимера. Важно, что величины ΔE_V для обычных и хиральных полимеров связаны соотношением

$$\Delta E_V^{xup} \approx \Delta E_V^{нхир} \varphi^2, \quad 2)$$

где φ (<1) – хиральный угол.

Тепловой механизм

Если имеет место локальное выделение энергии радиации в виде тепла, равное Q_R, а энергия границы раздела фаз с различной хиральностью есть $\varepsilon_{гр}$, то будет происходить изменение орбиталей типа ↑↑ +Q → ↑↓.

Механизм упругого рассеяния

Чрезвычайно важную роль в рамках данного механизма играет рассеяние заряженной частицы на молекулярной хиральной цепи. В момент рассеяния принципиально возможен процесс типа *flip-flop* [7], или, иными словами, переворот одного из спинов молекул и образование дефекта.

Заключение

Кратко рассмотрены три процесса образования дефектов на хиральной цепи. Полученные качественные результаты показывают, что использованная методология может быть, с одной стороны, использована для решения широкого круга фундаментальных и прикладных задач, и, с другой стороны, полученная таким путём информация об элементарных актах может быть с успехом применена для объяснения и предсказания особенностей ряда радиационных макроэффектов и определения их места в современной общей идеологии «complexity» [8].

Библиографические ссылки

1. Doring A., Ushakova E., Rogach A.L. Chiral carbon dots: synthesis, optical properties, and emerging applications. *Light: Science & Applications* 2022; 11: 75-97.
2. Oksengendler B.L., Zatsepin A.F., Ashirmetov A.Kh., Turaeva N.N., Suleimanov S.Kh., Nikiforova N.N., Ashurov Kh.B. On the Concept of “Complexity” in Radiation Physics. *J. Sur. Investig.* 2022; 16(3): 364–373.
3. Oksengendler B.L., Turaeva N.N., Ashirmetov A.Kh., Ivanov N.V., Karpova O.V., Maksimov S.E. et al. Nanofractals, Their Properties and Applications. in: «Horizons in World Physics». New York: Nova Science Publishers Inc. 2019; 292: 1-35.
4. https://uz24.uz/ru/articles/institut-solnca
5. Oksengendler B.L., Ashirmetov A.Kh., Turaeva N.N., Nikiforova N.N., Suleymanov S.Kh., Zatsepin A.F., Iskandarova F.A. The features of Auger destruction in quasi-one-dimensional objects of inorganic and organic nature. *Nucl.Instr.Meth. B* 2021; 512: 66-75.
6. Оксенгендлер Б.Л., Тураева Н.Н. Радиационная физика конденсированных сред. Концепции, Т. 1, Ташкент: Фан; 2006. 136 с.
7. Ашуров Х.Б., Кутлимуротов Б.Р., Максимов С.Е., Никифорова Н.Н., Оксенгендлер Б.Л. Эффект Стеблера-Вронского в аморфном кремнии и нанофрактальная спиновая химия. *Узбекский физический журнал* 2021; 23(3): 29-32.
8. Бак П. Как работает природа. Москва: УРСС; 2013. 276 с.

СЕКЦИЯ 3
ВЛИЯНИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ
SECTION 3
RADIATION INFLUENCE ON THESTRUCTURE AND PROPERTIES OF MATERIALS

EFFECT OF KRYPTON IRRADIATION ON THE SURFACE MORPHOLOGY OF INDIUM ANTIMONIDE FILMS ON GALLIUM ARSENIDE SUBSTRATES

E.A. Kolesnikova, E.V. Teterukov
Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, kolesnikova.ar@gmail.com

In this work, studies have been carried out on the effect of irradiation with krypton ions with an energy of 280 keV at a dose of 10^{12} and 10^{13} cm^{-2} on the morphology of heteroepitaxial films of indium antimonide on gallium arsenide GaAs substrates by atomic force microscopy. To quantify the damage and determine the implantation profile, modeling have been carried out in the SRIM program. The studies carried out have shown that, as a result of irradiation, the formation of cone-shaped structures is observed on the surface of InSb films. The change in the surface topography is related to the angular dependence of the sputtering yield and the predominant sputtering of antimony atoms from the surface of indium antimonide heteroepitaxial films on gallium arsenide substrates.

Keywords: indium antimonide; films; vacuum deposition; ion irradiation; surface morphology.

Introduction

Heteroepitaxial InSb films on GaAs substrates can be used to manufacture a wide range of microelectronic sensors operating reliably in harsh temperature conditions down to minus 195 °C. It is known that microelectronic devices based on heteroepitaxial InSb films (e.g. Hall detectors) have a radiation hardness to gamma-quanta and electrons with absorbed dose up to 500 krad [1].

To predict changes in the performance and application of InSb-based microelectronic devices during operation under exposure conditions realized for spacecraft and nuclear facilities, it is necessary to study the effect of higher absorbed doses of radiation exposure exceeding 500 krad on the structural state and electrical properties of InSb heteroepitaxial films.

Implantation exposure on InSb single crystals plates to low-energy Ar and Ga ions (up to 5 keV) leads to changes in the morphology and elemental composition of the surface layer [2]. Under the action of ion sputtering, diffusion and segregation, micron-sized indium-enriched formations are formed on the surface, which are uniformly distributed on the plate surface.

The aim of this work is to establish the peculiarities of surface changes of InSb heteroepitaxial films on GaAs substrates irradiated with heavy krypton ions.

Materials and methods

Heteroepitaxial InSb films were synthesized by explosive thermal evaporation of single-crystal InSb powder onto semi-insulating GaAs plates [3]. The films were irradiated at room temperature with Kr ions with an energy of 280 keV and a fluence of 10^{12}-10^{13} cm^{-2} on a DC-60 linear accelerator (Institute of Nuclear Physics, Nur-Sultan, Kazakhstan). The surface morphology of the InSb films was studied by atomic force microscopy (AFM)

using a Solver P47 PRO scanning probe microscope. Modeling in the SRIM program was used to quantify damage and determine the implantation profile.

Results and discussion

Figure 1 shows the distribution profiles of implanted Kr ions and the magnitude of radiation damage (in displacement per atom), simulated by the SRIM program. The maximum range of Kr ions was 350 nm with a maximum damage at a depth of 124 nm. The highest value of the damaging dose is 0.0025 dpa. The concentration of implanted Kr^+ ions does not exceed 0.0025 %. The threshold displacement energies for In and Sb elements are 6.4 and 9.2 eV, respectively [4]. The sublimation energy was used as the binding energy of In and Sb atoms on the surface: E_{In} = 2.39 eV and E_{Sb} = 2.12 eV [5].

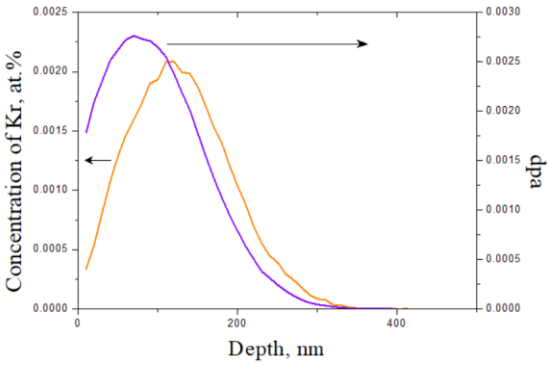


Fig. 1. Depth distribution profiles of Kr ions and damage dose in the InSb film, simulated by the SRIM program

Also, as the result of the simulation, the sputtering coefficients γ_{sput} of indium and antimony atoms were estimated (Table 1). For InSb under these modeling conditions, the predominant sputtering of antimony atoms is typical.

Table 1. The sputtering yield of In and Sb atoms upon irradiation with Kr ions with an energy of 280 keV

Element	In	Sb
γ_{sput}, atom/ion	4.30	4.70

Figure 2 shows AFM images of the surface of the original film (fig. 2a) and films irradiated with Kr ions with an energy of 280 keV and doses of 10^{12} cm^{-2} and 10^{13} cm^{-2} (fig. 2b, 2c).

From the data obtained, it can be seen that when irradiated with a dose of 10^{12} cm^{-2}, a significant change in the surface morphology is observed. In this case, the main process responsible for the formation of the surface is sputtering [6, 7]. Figure 2c shows that the InSb film irradiated with a dose of 10^{13} cm^{-2} tends to form cone-shaped protrusions. The formation of such structures is associated with different sputtering rates of In and Sb. In particular, the predominant sputtering of antimony leads to a violation of the stoichiometric composition of the film surface, due to which indium atoms segregate into droplets, which serve as a seed for further cone growth.

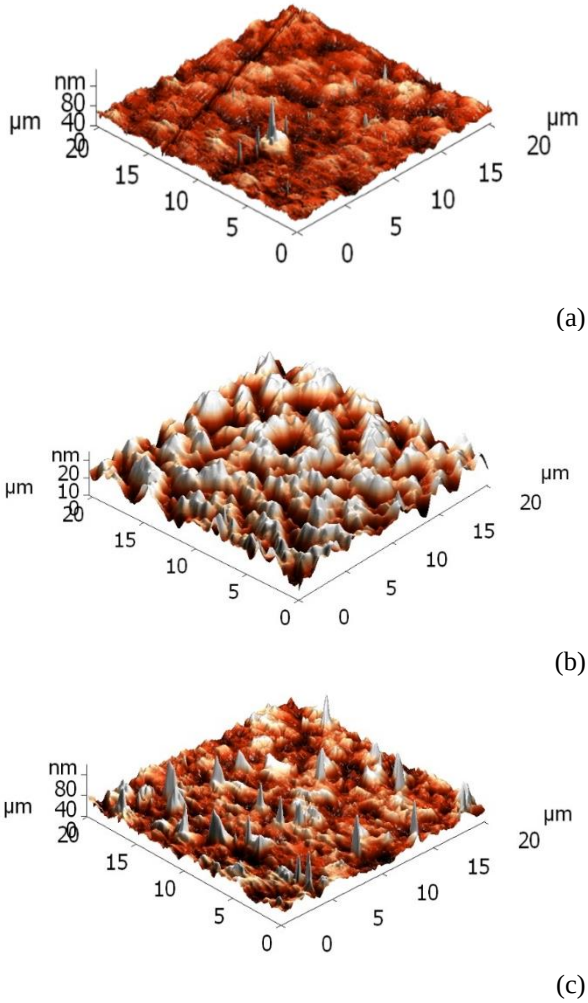


Fig. 2. AFM images of surface of InSb films irradiated with Kr ions with an energy 280 keV: a - initial; b - 10^{12} cm^{-2}; c - 10^{13} cm^{-2}

The cone growth rate depends on two factors: the angular dependence of the spray output and the presence of surface stresses. To describe the influence of the first factor, it is necessary to consider the erosion rate equation, which determines the evolution of the surface profile z (x, t) [6]:

$$-\frac{\partial m}{\partial t} = \frac{JY(\theta)cos\theta}{N} = v(\theta), \qquad (1)$$

where v(θ) – is the erosion rate, Y(θ) – is the sputtering yield, J – is the ion flux, N – is the surface atomic density.

Provided that the surface is isotropic in directions lying in the plane of the surface, the erosion rate can be divided into two components: perpendicular υ_z and lateral υ_r, which are determined by the following expressions:

$$v_r = \frac{J}{N}\frac{dY}{d\theta}cos^2\theta, \qquad (2)$$

$$\frac{\partial z(r,t)}{\partial t} = v_z = \frac{J}{N}\left(\frac{dY}{d\theta}sin\theta cos\theta - Y(\theta)\right), \qquad (3)$$

An analysis of equations (2) and (3) showed that the stationary surface configurations are a plane perpendicular to the direction of the incident ions and faceted surfaces. The angle between the edges and the surface is determined by the angle that corresponds to the maximum spray output Y(θ). Since the ion beam does not fall at a right angle relative to the lateral surface of the cone, surface stresses are formed on the slopes, stimulating the diffusion of atoms to the top of the cone, where stresses are practically or completely absent [8].

Conclusion

InSb heteroepitaxial films on GaAs substrates were synthesized by explosive thermal evaporation. Studies of the surface relief of heteroepitaxial InSb films after irradiation with krypton ions with an energy of 280 keV using atomic force microscopy showed that the formation of cone-shaped structures is characteristic of the surface of InSb films. The change in the surface morphology is related to the angular dependence of the sputtering yield and the predominant sputtering of antimony, as evidenced by the calculated sputtering coefficients using the SRIM program (4.30 atom/ion for In and 4.70 atom/ion for Sb).

The authors acknowledge financial support from the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research and Ministry of Education of the Republic of Belarus under the Grant № T22MV-008.

References

1. Kolesnikova E.A., Uglov V.V., Kuleshov A.K., Rusalsky D.P., Gurinovich V.A. Radiatsionnaya stabil'nost' datchikov, izgotovlennykh na osnove n-InSb-i-GaAs. [Radiation stability of sensors based on n-InSb-i-GaAs]. V kn.: Uglov V.V., redaktor. Materialy 14-oy Mezhdunarodnoy konferentsii «Vzaimodeystvie izlucheniy s tverdym telom» (21−24 sentyabrya 2021 g.), g. Minsk. Minsk: Izdatel'skiy tsentr BGU; 2021. S. 530-533 (in Russian).
2. Trynkiewicz E. Jany B.R., Janas A., Krok F. Recent developments in ion beam-induced nanostructures on AIII-BV compound semiconductors. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2018. 30: 304005.
3. Uglov V.V., Drapezo A.P., Kuleshov A.K., Rusalsky D.P., Kolesnikova E.A. Effect of explosive thermal evaporation conditions on the phase composition, crystallite orientation, electrical and magnetic properties of heteroepitaxial InSb films on semi-insulating GaAs (100). *High Temperature Material Processes* 2021. 25(1): 71-80.
4. Eisen F. H. Orientation Dependence of Electron Radiation Damage in InSb. *Physical Review*. 1964. 135: 1394-1399.
5. DeMaria G., Drowart J., Inghram M.G. Thermodynamic Study of InSb with a Mass Spectrometer. *The Journal of Chemical Physics*. 1959. 31: 1076.
6. Frost F., Fechner R., Ziberi B., Vollner J., Flamm D., Schindler A. Large area smoothing of surfaces by ion bombardment. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2009. 21: 224026.
7. Krok F. Study of the chemical and morphological evolution of InSb (001) surface under low energy ion bombardment. *Vacuum*. 2009. 83: 745-751.
8. Begrambekov L.B., Zakharov A.M., Telkovsky V.G. Peculiarities and mechanism of the cone growth under ion bombardment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 1996. 115: 456-460.

STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF WNb ALLOY FORMED BY COMPRESSION PLASMA FLOWS IMPACT

Azamat Ryskulov[1)], Igor Ivanov[1), 2)], Bauyrzhan Amanzhulov[1), 2)],
Alisher Kurakhmedov[1)], Mikhail Koloberdin[1)]
[1)]*Institute of Nuclear Physics, 1 Ibragimov Str., 050032 Almaty, Kazakhstan,*
ryskulov_nbd@mail.ru, i.ivanov@inp.kz, amanzholovb96@gmail.com,
kurahmedov.alisher@gmail.com, koloberdin@inp.kz
[2)]*L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2 Satpayev Str., 010008 Astana, Kazakhstan,*
i.ivanov@inp.kz, amanzholovb96@gmail.com

The results of tungsten-niobium alloy synthesis by pulsed compression plasma flows impact are presented. The tungsten plates with a 2 μm thin niobium coating were treated with dense compression plasma flows generated by a quasi-stationary plasma accelerator. The plasma influence with the absorbed energy density of 35-70 J/cm^2 and pulse duration of 100 μs melts the niobium coating and a part of the tungsten substrate, which makes their liquid-phase mixing and WNb alloy synthesis after the crystallization possible. Simulation of the temperature distribution in the top layer of the tungsten after the plasma treatment proves the melted state. The methods of scanning-electron microscopy (SEM) as well as X-ray diffraction (XRD) were used for the structure and phase composition detection. The obtained results showed the thickness of the WNb alloy 10-20 μm where W(Nb) bcc solid solution had been found.

***Keywords*:** tungsten; niobium; WNb alloy; plasma mixing; compression plasma flow; phase composition; structure.

Introduction

The operation of the thermonuclear chamber with plasma localized area surrounding by a magnetic field implies the high heat flux acting to the wall [1-5]. It provides high rate of heating and cooling of the surface that result in mechanical stress and destroying. Up to now, the improvement of thermo-mechanical properties of tungsten is still a crucial problem.

The pronounced problems of the pure tungsten can be overcome by formation of the tungsten-based alloys. The methods of tungsten-based alloys production usually use the powder technologies where fine metal particles are compacted together at high temperatures [6-7]. However, the formed powder alloys have rather high porosity and their radiation resistance is rather poor. The bulk alloys are considered as more preferable from the applied point of view. As the thin sub-surface layer plays more important role in the erosion processes, radiation effects, mechanical and wear resistance, we can suggest to make a bulk alloy just only on the surface of any other metal. In this case the system will save the physical properties of the basic metal but the surface properties will be modified.

Among the alloying elements in tungsten, niobium presents with high melting point, high corrosion resistance and low thermal-neutron absorption cross-section [8-9]. In the present work, it is proposed to use the pulsed action of compressive plasma flows on the tungsten with preliminary deposited niobium coating to form tungsten-niobium (WNb) alloy.

Materials and Methods

The tungsten samples as plates with dimensions of 10×10 mm and thickness of 2 mm were used. After the surface cleaning, the Nb coating was formed by the method of arc-vacuum deposition in inert Ar atmosphere. The thickness of the Nb coating was 2 μm. The Nb/W "coating/substrate" system was subjected to the compression plasma flows (CPF) generated in a magnetoplasma compressor of compact geometry. The plasma stream was formed in a "residual gas" mode in which a pre-evacuated vacuum chamber was filled with nitrogen up to the pressure of 3 Torr. The time of stable com-

pression flow of 100 μs is considered as pulse duration. After this time the plasma stream is unstable and starts to dissipate. The samples were placed inside the chamber in a vertical position on the distance of 10-6 cm from the plasma source. The plasma stream was produced during the gas discharge between electrodes with the voltage of 4.0 kV. The structure and phase composition of the materials modified by the plasma flows mainly depend on the heat energy transferred to the surface layer. The used parameters of the plasma generating provide the absorbed energy density in the range from 35 to 70 J/cm^2 [10]. The CPF influence on the Nb/W samples was made by three and five pulses with a time between each of them of 20-30 s.

The varied absorbed energy density of the plasma impact allowed forming the WNb alloys with different Nb concentrations. The elemental composition of the alloys was studied by the energy-dispersion X-ray microanalysis (EDX) on Oxford MaxN analisator working at the accelerating voltage of 20 keV in the combination with scanning-electron microscope (SEM) LEO 1455 VP. This method was used for both surface and cross-sections morphologies investigation. The phase composition of the modified layers in the WNb alloys was revealed by means of the X-ray diffraction (XRD) method with Ultima IV RIGAKU diffractometer in the Bragg-Brentano geometry with parallel beams in Cu Kα radiation (with the wavelength 0.154178 nm). The error in the lattice parameters determination with XRD method was 0.05%.

Results and Discussion

The depth of the layer in tungsten alloyed with niobium as well as the depth distribution of niobium depending on the absorbed energy density were analyzed in cross sections of the samples using SEM and EDX techniques. The niobium concentration profiles are presented in Figure 1.

A detailed study of the SEM-images of cross sections structure of the W-Nb alloys produced by the CPF impact made it possible

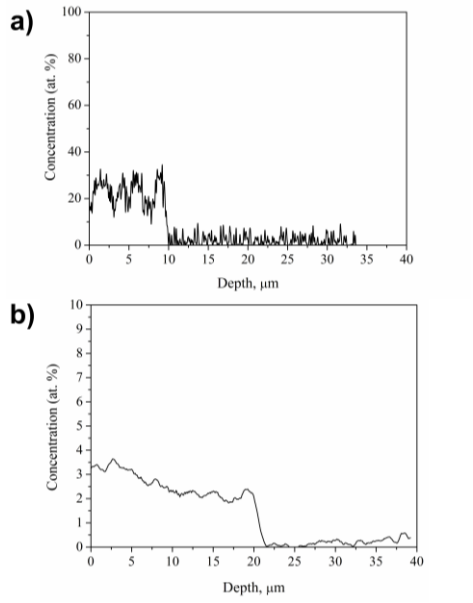


Figure 1. Niobium concentration profile over the depth in the WNb alloy formed by the CPF impact with the absorbed energy densities of (a) 35 J/cm^2 and (b) 70 J/cm^2

to find the fine grains growth (Figure 2).

The SEM-image (Figure 2b) obtained on the boundary between the unmelted tungsten and the melt clearly shows the growth of co lumnar grains perpendicular to the interface.

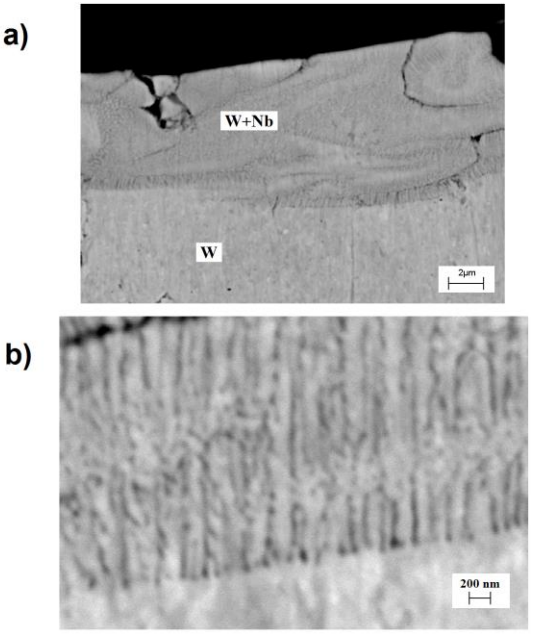


Figure 2. SEM-images of the top layer cross-section for the WNb alloy formed by the CPF impact with the absorbed energy density of 70 J/cm^2 (different magnifications)

The average thickness of the columns is 50-100 nm. The chaotic tungsten enriched

areas appears in the melt because of insufficient mixing. Fine cells were revealed on the surface of the tungsten in the area where niobium atoms had been detected (Figure 3).

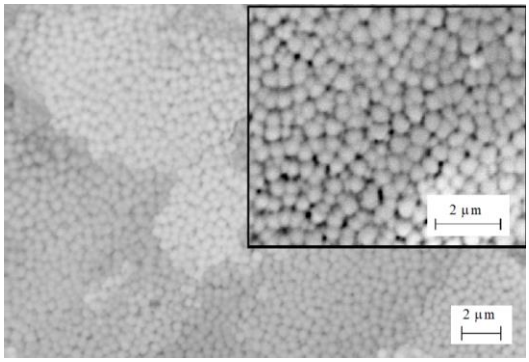


Figure 3. SEM-image of the cell structure on the surface of the WNb alloy formed by the compression plasma flows impact at the absorbed energy density 70 J/cm^2

The mean size of the cells is about 300 nm. The appearance of the cells on the surface as well as thin columns in the cross-section structure results from instability of moving crystallization front.

The Figure 4 shows the X-ray pattern of the initial state of the sample, which clearly shows the diffraction reflexes of both polycrystalline tungsten (JCPDS no. 00-004-0806) and niobium (JCPDS no. 00-034-0370) coating.

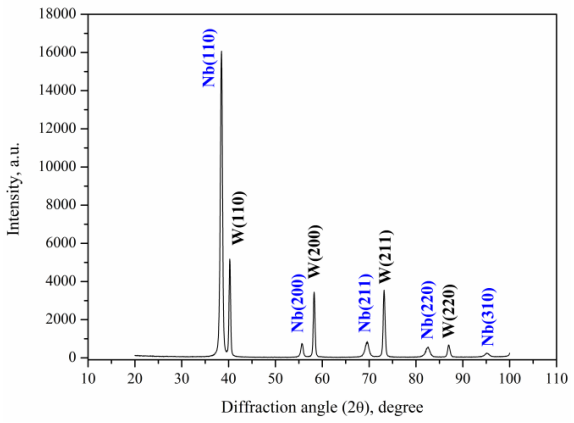


Figure 4. XRD pattern of the Nb/W system in the initial state

The diffraction reflexes of niobium phase disappear on the X-ray diffraction patterns of the samples after the plasma treatment (Figure 5).

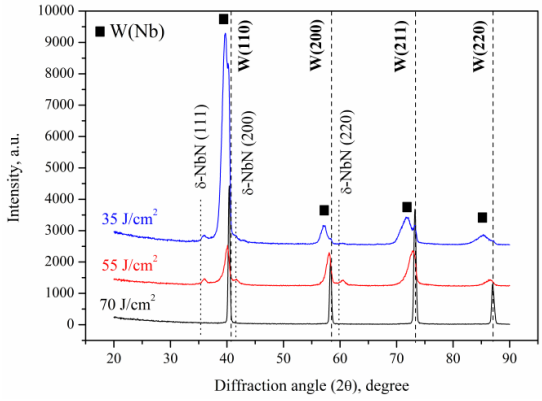


Figure 5. XRD patterns of the WNb alloys formed after three pulses of the CPF impact at different absorbed energy densities

Such niobium coating as a separate phase disappears; however, the niobium determination in the surface layer by means of the elemental analysis makes it possible to dissolve in the crystal lattice and to form solid solutions. The phase composition of the modified tungsten is controlled by the niobium concentration as well as the absorbed energy density during the plasma exposure.

However, at the absorbed energy density of 35 J/cm^2, the diffraction lines are more broadened. The deconvolution of the broad diffraction lines allowed finding the superposition of two lines corresponding to two different phases (Figure 6).

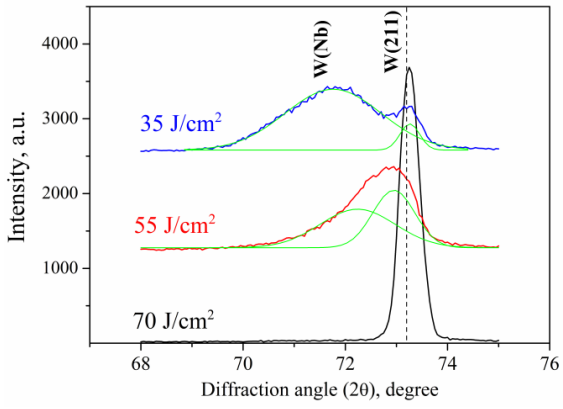


Figure 6. Deconvolution of W and W(Nb) solid solution diffraction lines

Both diffraction patterns show the presence of a relatively narrow diffraction line at higher diffraction angles which can be associated with phase of pure tungsten without any niobium atoms. Indeed, the lattice parameter equaled to 0.3175 nm is slightly

higher than that of the standard value. The second line on the side of smaller diffraction angles is characterized by a large FWHM (full width on the half-maximum), and corresponds to the bcc phase with the lattice parameter of 0.3202 nm. This broadened diffraction line can be associated with the niobium solid solution phase based on the tungsten lattice W(Nb).

Conclusions

The presented results showed the possibility of WNb alloy synthesis with high-energy pulsed plasma stream influence on the tungsten with 2 μm Nb coating. The plasma treatment melts the niobium coating and a part of the tungsten substrate that makes it possible to mix both liquid layers and produce WNb alloy. The composition of the alloy is determined by the relation between the thicknesses of the melted layers and, as a result, by the absorbed energy density. The plasma flow with the absorbed energy density in the range of 35-55 J/cm^2 predominantly melts the niobium coating and pro-duces the solid solution W(Nb) in the areas contacting with the tungsten. The lattice parameter of the bcc solid solution W(Nb) depends on the niobium concentration. The thickness of the WNb alloy synthesis increases from 10 to 20 μm with absorbed energy density rising from 55 to 70 J/cm^2. The highest absorbed energy density of 70 J/cm^2 provides the uniform niobium distribution in the modified layer with the niobium concentration of 4 at.%.

This research was funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP14872078).

References

1. Nogami S., Watanabe S., Reiser J., Rieth M., Sickinger S., Hasegawa A. A Review of Impact Properties of Tungsten Materials. *Fusion Engineering and Design* 2018; 135: 196-203.
2. Fukuda M., Hasegawa A., Nogami S. Thermal Properties of Pure Tungsten and Its Alloys for Fusion Applications. *Fusion Engineering and Design* 2018; 132: 1-6.
3. Coenen J.W., Mao Y., Almanstötter J., Calvo A., Sistla S., Gietl H., et al. Advanced Materials for a Damage Resilient Divertor Concept for DEMO: Powder-Metallurgical Tungsten-Fiber Reinforced Tungsten. *Fusion Engineering and Design* 2017; 124: 964-968.
4. Bhuyan M., Mohanty S.R., Rao C.V.S., Rayjada P.A., Raole P.M. Plasma Focus Assisted Damage Studies on Tungsten. *Applied Surface Science* 2013; 264: 674-680.
5. Wang K., Bannister M.E., Meyer F.W., Parish C.M. Effect of Starting Microstructure on Helium Plasma-Materials Interaction in Tungsten. *Acta Materialia* 2017; 124: 556-567.
6. Gong X., Fan J., Ding F. Tensile Mechanical Properties and Fracture Behavior of Tungsten Heavy Alloys at 25-1100°C. *Materials Science and Engineering: A* 2015; 646: 315-321.
7. Daoush W.M., Yao J., Shamma M., Morsi K. Ultra-Rapid Processing of High-Hardness Tungsten-Copper Nanocomposites. *Scripta Materialia* 2016; 113: 246-249.
8. Chen J.-B., Luo L.-M., Zhao M.-L., Xu Q., Zan X., Wu Y.-C. Investigation of Microstructure and Irradiation Behavior of W-Nb/Ti Composites Prepared by Spark Plasma Sintering. *Fusion Engineering and Design* 2016; 112: 349-354.
9. Xu M.-Y., Luo L.-M., Zhou Y.-F., Zan X., Xu Y., Xu Q., Tokunaga K., Zhu X.-Y., Wu Y.-C. Helium Irradiation Behavior of Tungsten-Niobium Alloys Under Different Ion Energies. *Fusion Engineering and Design* 2018; 132: 7-12.
10. Shymanski V.I., Uglov V.V., Cherenda N.N., Pigasova V.S., Astashynski V.M., Kuzmitski A.M., et al. Structure and Phase Composition of Tungsten Alloys Modified by Compression Plasma Flows and High-Intense Pulsed Ion Beam Impacts. *Applied Surface Science* 2019; 491: 43-52.

EFFECT OF PULSED LASER ANNEALING ON OPTICAL PROPERTIES OF SILICON IMPLANTED WITH SELENIUM AND MANGANESE

Ting Wang[1)], I.N. Parkhomenko[1)], F.F. Komarov[2)]
[1)]*Belarusian State University,*
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, tingwang@bsu.by, parkhomenko@bsu.by
[2)]*Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarusian State University,*
7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, komarovF@bsu.by

Different fluences of Mn^+ and Se^+ ions were implanted in silicon, followed by pulsed laser annealing. Studies carried out by RBS and Raman spectroscopy analysis show a significant redistribution of impurities in depth and to the Si surface. In the case of Mn^+ implantation, during the cooling stage of the Si melted state, the most of Se impurity atoms move to the near-surface region. The laser annealing of Se^+ implanted up to 10^{16} ions/cm^2 results in in-depth redistribution. After annealing, the IR absorption of Se implanted and laser annealed sample sharply increased by 50 times. The measured Raman spectra indicate on different levels of the modified Si-crystallinity perfection depending on impurity type and concentration.

Keywords: ion implantation; pulsed laser annealing; selenium; manganese; RBS.

Introduction

Silicon is the main material of microelectronics. However, the structure of silicon atoms restricts the application of silicon in photodetectors and silicon solar cells. The bandgap of silicon is 1.12 eV (wavelength of 1100 nm), traditional silicon photodetectors are unsuitable for telecommunication wavelengths, which are close to 1300 nm and 1550 nm. For this reason, a lot of work has been done to broaden the detection range to 1300-1500 nm. Among these, bonding an InGaAs detector to a silicon waveguide [1], growing epitaxial Ge or SiGe on a silicon waveguide [2] and using ion implatation with sebsquent plused laser annealing to create an intermediate band in band gap [3]. Compared with the first and second methods, the third method is compatible with standard CMOS processes.

Se ion implantation is used instead of Si ion implantation to obtain deep level impurities that are more stable than the defects caused by Si implantation under high temperature processes. Currently, it is established that single-crystal silicon oversaturated with chalcogen atoms (S, Se and Te) exhibits the highest absorption coefficient (~10^4 cm-1) of light in the IR spectral range at room temperature.

Semiconducting transition-metal silicides have been studied extensively, since they could play an important role in the Si-based technology. Among them, $MnSi_x$ (x = 1.67–1.75), the so-called higher manganese silicides (HMS) are promising materials for applications in optoelectronics, spintronics, and thermoelectrics due to their interesting physical and chemical properties, e.g., the direct band gap in the infrared region, ferromagnetism with relatively large magnetic moment, large Seebeck coefficient, and high resistance to oxidation at high temperatures [4].

The present work is devoted to Se and Mn- hyperdoped silicon layers fabricated by ion implantation followed by pulsed laser annealing. Our investigation on the whole focuses on the effect of ion type and fluence on the structural and optical properties of Se-supersaturated silicon layers.

Materials and methods

Silicon (111) p-type double side polished wafers were separately implanted with 200 keV Se^+ ions to the fluence of 1×10^{16} and 1×10^{15} ions/cm^2, with 95 keV Mn^+ ions to the fluence of 1×10^{16} ions/cm^2, with 95 keV Mn^+ ions to the fluence of 1×10^{16} ions/cm^2 and subsequently with 125 keV Se^+ ions to the fluence of 1×10^{16} ions/cm^2.

Pulsed laser irradiation of the implanted samples was carried out under the experimental conditions of optical and pyrometric

diagnostics in situ of phase transformations (Fig. 1) initiated by a ruby laser pulse (λ = 694 nm, FWHM = 70 ns) with a uniform pulse energy distribution along the area with a diameter of 4 mm. The energy density W in the laser pulse was set as 2 J/cm^2.

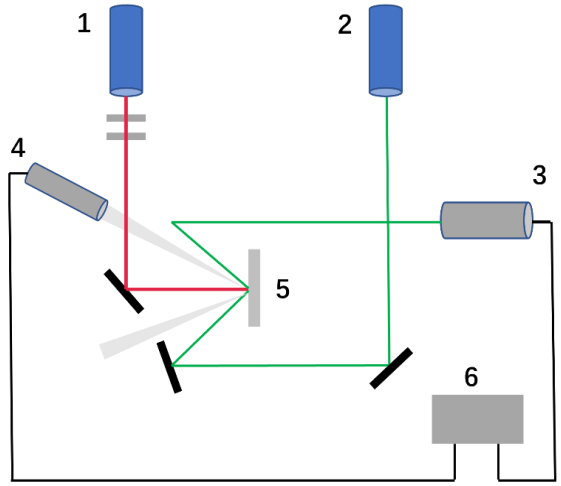


Fig. 1. Schematic of the experimental setup for the ns-laser annealing: 1 - ruby laser, 2 - assisting Nd-laser, 3 - photodetector (FD-256 photodiode) of probe radiation, 4- pyrometric detector of IR radiation (PR sensor), 5 - sample holder, 6- digital oscilloscope, 7 - weakening neutral light filters

Analysis of depth distribution of impurity atoms, the fraction of selenium and manganese atoms at silicon lattice sites, and the degree of crystallinity of implanted layers was carried out by obtaining spectra of Rutherford back scattering (RBS) of He^+ ions with energy of 1.5 MeV in the regime of channeling along the 100 direction and without it (random) in acceleration complex HVE2500 with a registration angle of 170°. Information on depth distribution of concentration of selenium atoms was obtained by processing the RBS spectra using the HEAD software package. The RBS spectra were simulated using this software stepwise until complete overlap with the experimental spectra was achieved.

The Raman spectroscope (Ramanor U1000) was used to investigate the Raman spectra with a 532 nm solid-state Nd laser as excitation source.

Transmission and specular reflection spectra were taken in the range of 190-2500 nm (Lambda 1050, Perkin Elmer).

Results and discussion

The distribution of ions in silicon firstly simulated with SRIM. As we can see from the Fig. 2, the simulation result of SRIM basically similar to the as-implanted one.

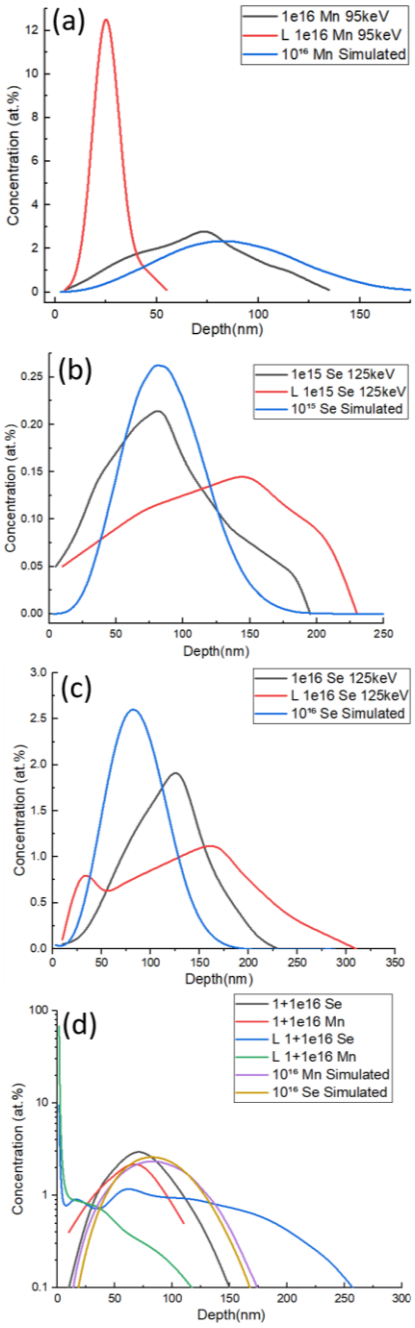


Fig. 2. Distribution of Se and Mn in silicon. The implatation concentration: (a)Mn^+ 10^{16} ions/cm^2 (b) Se^+ 10^{15} ions/cm^2 (c) Se^+ 10^{16} ions/cm^2 (d) Mn^+ 10^{16} ions/cm^2 + Se^+ 10^{16} ions/cm^2

Pulsed laser melting leads to a considerable redistribution of the implanted impurity. For Mn^+, the most atoms move to the surface of silicon and form a near-surface layer of

about 50 nm thick with a concentration of 6×10^{21} cm^{-3}, compared with the as-imparted one of 140 nm with average concentration of 7.5×10^{20} cm^{-3}. Conversely, for Se^+, after the laser annealing, the redistribution range of atoms was extended to 250-300 nm in comparison with the initial range of 175-225 nm with maximum concentration of $1.0\times10^{20}cm^{-3}$ ions/cm^2. We can find the explanation of this result based on the work of Tang [5], where Mn in melt and solid state has substantially higher diffusion coefficients than Se.

Absorption was estimated taking into account transmittance (T) and specular reflectance (R) using the formula:

$$A(\%)=100\ \% - T(\%) - R(\%).$$

As can be seen, the PLA results in increase of absorption by about 50 times for Se with implantation concentration of 10^{16} ions/cm^2.

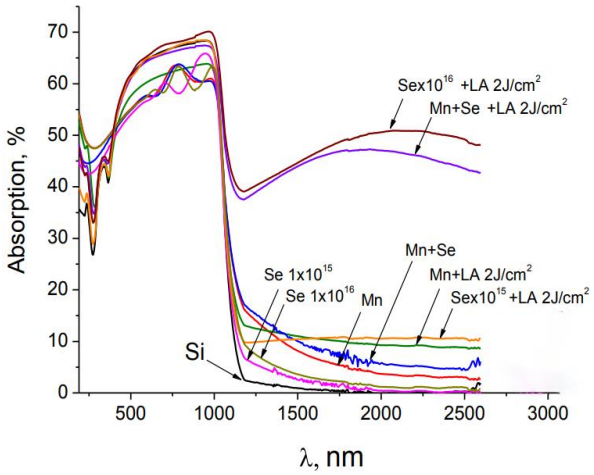


Fig. 3. Absorption spectra of the implanted Si(111) before and after laser annealing

Figure 4 shows that the PLA substantially improves the crystallinity of the as-implanted samples, especially for the lower Se^+ ion fluence (10^{15} ions/cm^2), and the incorporation of Mn atoms improves the crystallinity of Si (Se) layer.

Interestingly, the intensity of Si-band in Raman spectra after the laser annealing of silicon with manganese is higher than that of silicon with selenium alone.

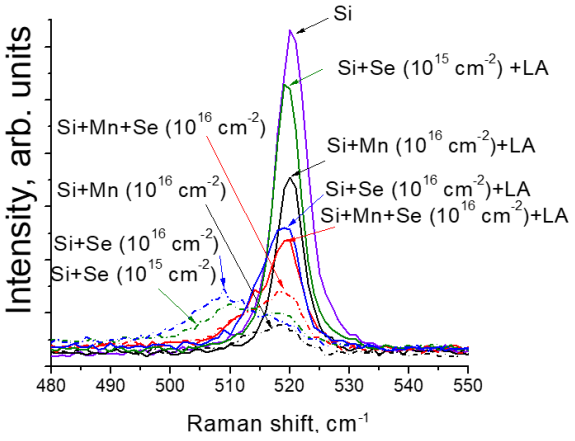


Fig. 4. Raman spectra of the ion implanted and laser-annealed samples

Conclusions

Apparently, the segregation of the Mn atoms to the surface of crystalline silicon, occurs at the cooling stage of the melted silicon layer. As for silicon implanted with Se^+ to the fluence of 10^{15} ions/cm^2 corresponds to the better crystal perfection but weaker optical absorptance than 10^{16} ions/cm^2 of Se in the second case.

References

1. Park H., Kuo Y.-H., Fang A.W., Jones R., Cohen O., Paniccia M.J., Bowers J.E. A hybrid AlGaInAs-silicon evanescent preamplifier and photodetector, *Opt. Express* 15(21): 13539-13546.
2. Ahn A.D., Hong C.-Y., Liu J., Giziewicz W., Beals M., Kimerling L.C., et al. High performance, waveguide integrated Ge photodetectors. *Opt. Express* 2007; 15(7): 3916-3921.
3. Komarov F.F., Parkhomenko I.N., Mil'chanin O.V., Ivlev G.D., Vlasukova L.A., Żuk Y., et al. Effect of Pulsed Laser Annealing on Optical Properties of Selenium-Hyperdoped Silicon. *Optics and Spectroscopy* 129(10): 1114-1124.
4. Naito M., Nakanishi R., Machida N., Shigematsu T., Ishimaru M., Valdez J.A., Sickafus K.E. Growth of higher manganese silicides from amorphous manganese–silicon layers synthesized by ion implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 272: 446-449.
5. Tang K., Øvrelid E.J., Tranell G., Tangstad M. Critical assessment of the impurity diffusivities in solid and liquid silicon. *JOM* 2009; 61(11): 49-55.

ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА В ВОЗДУХЕ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНОГО ПЕРОВСКИТА

И.Ж. Бунин, М.В. Рязанцева, И.А. Хабарова
Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова РАН, Крюковский туп. 4, Москва 111020, Россия, bunin_i@mail.ru, xabosi@mail.ru

С использованием современных методов анализа структуры и свойств минералов: растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (РЭМ–РСМА), инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИКФС), микротвердометрии, методов определения потенциала течения (протекания) и краевого угла смачивания, сорбционных и флотационных экспериментов исследовали влияние воздействия низкотемпературной плазмы диэлектрического барьерного разряда (ДБР) в воздухе при нормальных условиях на структурные, физико-химические (микротвердость, электрокинетический потенциал, краевой угол смачивания, сорбционная способность) и технологические (флотационные) свойства природного перовскита одного из месторождений России. По данным РЭМ, в результате воздействия ДБР происходило модифицирование поверхности отдельных областей образцов с образованием и раскрытием микротрещин, по всей видимости, вследствие характерного для кристаллов перовскита полисинтетического двойникования, а также формированием областей с субпараллельными пирамидальными выступами. Морфологические изменения вызывали разупрочнение поверхности и монотонное снижение микротвердости минерала с увеличением времени плазменной обработки ($t_{обр.}$=0 – 150 с), в целом на ΔHV_{max} = 27%. Также установлен эффект смещения электрокинетического потенциала в направлении положительных значений, увеличение краевого угла смачивания при кратковременном ($t_{обр.}$=10 – 30 с) плазменном воздействии и повышение сорбции флотационного реагента-собирателя, что позволило повысить флотационную активность и увеличить суммарное извлечение перовскита в пенный продукт флотации в целом на 10 – 15%.

Ключевые слова: диэлектрический барьерный разряд; перовскит; микротвердость; сорбция; флотация.

INFLUENCE OF LOW-TEMPERATURE PLASMA OF DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE IN AIR ON SURFACE AND TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF NATURAL PEROVSKITE

Igor Zh. Bunin, Maria V. Ryazantseva, Irina A. Khabarova
Melnikov's Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources, Russian Academy of Science, 4 Kryukovsky Tupik, 111020 Moscow, Russia, bunin_i@mail.ru, for_nataliya@list.ru, xabosi@mail.ru

In this report, we present the new results on the effect of low-temperature plasma of a dielectric barrier discharge (DBD) in air under normal conditions on structural, physicochemical (microhardness, electrokinetic potential, contact angle, sorption activity) and technological (flotation) properties of natural perovskite from the one of the deposit of Russia. We used the following up to date methods for analyzing the structure and properties of minerals, namely, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis (SEM–EDX), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), microhardness testing, sorption and flotation experiments, and other methods. According to the SEM-data, as a result of the action of DBD, the surface modification of perovskite samples with the formation and opening of microcracks, most likely due to polysynthetic twinning, characteristic for perovskite crystals, occurred; also, the regions with subparallel pyramidal projections were formed. Morphological changes caused the surface softening and a monotonous decrease in the microhardness of the mineral with an increase in the plasma treatment time ($t_{treat.}$ = 0 – 150 s), in general, by ΔHV_{max}=27%. We have established the electrokinetic potential shifting to the direction of positive values, an increase in the contact angle under short-term of plasma treatment ($t_{treat.}$ = 10 – 30 s), and an increase in the sorption of the flotation reagent-collector. These effects made it possible to increase the flotation activity and increase the total recovery of perovskite into the froth flotation product as a whole by ~10 – 15%.

Keywords: dielectric barrier discharge; perovskite; microhardness; sorption; flotation.

Введение

Перовскит (титанат кальция, $CaTiO_3$ — идеальная формула, (Ca, REE, Na)·(Ti, Nb)O_3 — химический состав [1]) — минерал из общей (обширной) группы перовскита, объединяющей природные и синтетические соединения с упрощенной формулой ABX_3 (где *X*-позицию могут занимать такие анионы как O^{2-}, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, $(OH)^-$ – группы и другие анионы), кристаллизующиеся в структурном типе перовскита. Минералы группы перовскита — небольшая группа акцессорных минералов с общей формулой ABO_3, где позицию *A* занимают основные видообразующие катионы Ca, Sr, Pb, Ce, La, Nd, Pr, Na, K, Th, U; позицию *B* — Ti, Nb, Fe, Ta, Zr, также в составе присутствуют изоморфные примеси A1, Si, Mg и Mn [1, 2].

Основная сложность получения высококачественного перовскитового концентрата при высоком его извлечении обусловлена близкими технологическими свойствами перовскита, кальцита и оливина. Использование высокоэнергетических воздействий [3, 4] в процессах переработки труднообогатимого минерального сырья позволяет достичь эффективной (селективной) дезинтеграции тонковкрапленных минеральных комплексов и повысить контрастность физико-химических и флотационных свойств минералов и последующей сепарации в процессе флотации за счет образования на их поверхности гидрофобных и гидрофильных микро- и нанофаз.

Цель данной работы — изучение и анализ эффективности воздействия низкотемпературной плазмы диэлектрического барьерного разряда (НТП – ДБР) в воздухе при атмосферном давлении [5] на структурное состояние поверхности, микротвердость, электрокинетический потенциал, краевой угол смачивания, сорбционную и флотационную активность перовскита месторождения Африканда (Мурманская область, Россия) с целью улучшения показателей флотации комплексных перовскит – титаномагнетитовых руд.

Материалы и методы исследования

Исследования проводили на образцах перовскита в виде отдельных зерен, выделенных из штуфов перовскитовой руды месторождения Африканда. Химический состав и содержание примесей в пробе перовскита, мас. %: TiO_2 – 48.00; CaO – 35.50; SiO_2 – 5.41; CeO_2 – 2.15; Al_2O_3 – 1.87; Fe_2O_3 – 1.62; Nb – 0.88 (содержание минорных примесей не указано).

Напряжение на электродах в ячейке генератора барьерного разряда ~20 кВ, длительность импульса ~10 мкс, длительность переднего фронта импульса ~300 нс, частота повторения импульсов 15 кГц; длина межэлектродного промежутка 5 мм. Температура газа в рабочей зоне разрядной ячейки не превышала температуру диэлектрического барьера и оставалась порядка комнатной температуры в течение $t_{обр.}$=10 – 60 с. Температура электронов в микроразряде – порядка нескольких эВ при концентрации электронов 10^{14} $см^{-3}$ и плотности тока 10^3 $А \times см^{-2}$; ток разряда менялся от 0.1 до 1 мА [5].

Морфологию и химический состав поверхности зерен перовскита изучали методами аналитической электронной микроскопии (РЭМ – РСМА). Микротвердость образцов в виде аншлифов определяли по методу Виккерса (*HV*, МПа; ГОСТ-2999-75): микротвердомер ПМТ-3М; нагрузка на индентор составляла 100 г, время нагружения — 10 – 15 с.

Для определения потенциала течения (“протекания”, ζ – потенциал, мВ) минеральных частиц размером ≤50 мкм использовали анализатор Microtrac ZETA-Check Zeta Potential Analyzer. Краевой угол смачивания (Θ^o) поверхности аншлифов до и после плазменной обработки измеряли методом лежащей (“покоящейся” на плоскости) капли дистиллированной воды диаметром ~2 – 3 мм с использованием цифрового оптического микроскопа и программы для анализа изображений ImageJ со специальными плагинами DropSnake и LB-ADSA [6].

Методики проведения спектроскопических исследований (ИКФС), определения адсорбции комплексообразующего флотационного реагента — каприлгидроксамовой кислоты на поверхности частиц минералов редких металлов и их флотационной активности представлены в [7].

Результаты и их обсуждение

Изменения морфологии поверхности перовскита (рис. 1а), подвергнутого воздействию ДБР ($t_{обр.}$=50 с), связаны с образованием дефектов в виде межзеренных и внутризеренных микротрещин и появлением пирамидальных выступов, что вызывало разупрочнение поверхности и снижение микротвердости минерала с увеличением времени обработки ($t_{обр.}$) с HV = 910 до 665 МПа при $t_{обр.}$=0 и 150 с соответственно; ΔHV_{max}=27%. Формирующиеся глубокие параллельные микротрещины, по всей видимости, обусловлены полисинтетическим двойникованием, характерным для кристаллов перовскита. Участки с пирамидальными выступами (рис. 1б) образовывались в процессе разрушения и удаления микрокристаллических фрагментов поверхности, по всей видимости, под действием пондеромоторных сил в области влияния сильного электрического поля. В результате воздействия ДБР окончания выступов оказывались поврежденными (рис. 1в) вследствие концентрации носителей заряда и повышения напряженности электрического поля вблизи микроострий выступов.

По данным ИК-спектроскопии в результате кратковременной ($t_{обр.}$=10 – 30 с) плазменной обработки минеральных частиц происходило деоксилирование их поверхности (снижение в 1.2 раза интенсивности линии при 632 – 659 $см^{-1}$, отвечающей колебаниям связи ν Me – O). Также воздействие ДБР в течение $t_{обр.}$=10 – 100 с вызывало снижение интенсивности полосы спектра при 1616 – 1693 $см^{-1}$ (связь δ O – H в H_2O), что отвечает дегидратации поверхности перовскита. Повышение времени обработки НТП до $t_{обр.}$=150 с вызывало повышение интенсивности указанной полосы, свидетельствующее о гидратации поверхности минерала.

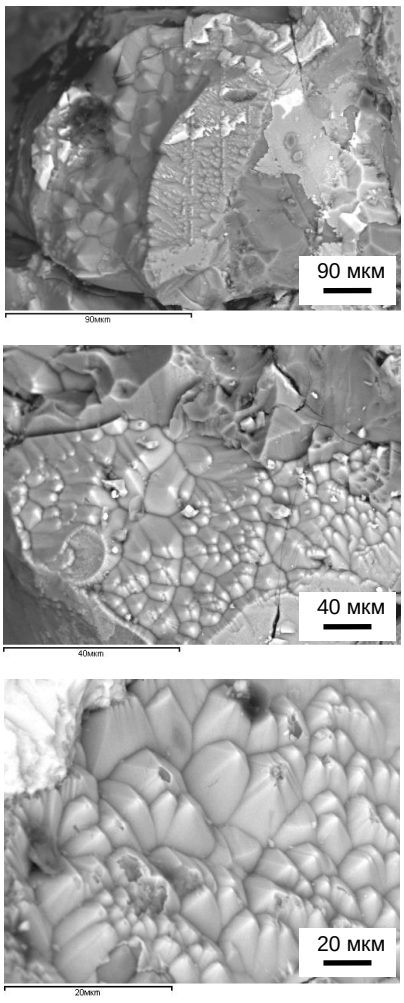


Рис. 1. Поверхность перовскита после воздействия НТП – ДБР ($t_{обр.}$=50 с)

В результате воздействия излучения барьерного разряда наблюдалось монотонное снижение отрицательных значений электрокинетического потенциала перовскита от – 85.4 мВ ($t_{обр.}$=0 с) до – 77.5 мВ ($t_{обр.}$=10 с) и – 75.4 мВ при $t_{обр.}$=50 с.

Краевой угол смачивания Θ поверхности минерала изменялся немонотонно: при $t_{обр.}$=30 с он повышался с 75º ($t_{обр.}$=0 с) до 77.5º. По всей видимости, установленный эффект увеличения гидрофобности поверхности в результате кратковременных ($t_{обр.}$=10 – 30 с) энергетических воздействий предопределило улучшение сорбционных и флотационных свойств минерала.

По данным ИКФС в результате НТП обработки происходило повышение сорбционной активности перовскита по отношению к флотационному реагенту-собирателю класса гидраксамовых кислот (каприлгидроксамовой кислоте), основной формой закрепления которой на измененной воздействием ДБР минеральной поверхности является комплексное соединение гидроксамата титана. Изменения структурных и физико-химических свойств минерала позволили увеличить суммарное извлечение мономинеральной фракции перовскита в пенный продукт флотации на 10 – 15%: извлечение минерала составило 90–93% при $t_{обр.}$=10–30 с и ~95% ($t_{обр.}$=100 с).

Заключение

Экспериментально установлен эффект модифицирующего влияния низкотемпературной плазмы ДБР в воздухе при атмосферном давлении на микротвердость, структурные и физико-химические свойства поверхности перовскита, вызывающего разупрочнение минеральной поверхности, смещение электрокинетического потенциала в направлении положительных значений, увеличение краевого угла смачивания ($t_{обр.}$=10 – 30 с) и повышение сорбции реагента-собирателя, что позволило повысить флотационную активность и увеличить суммарное извлечение перовскита в пенный продукт на 10 – 15%. Установленные параметры воздействия НТП – ДБР и реагентный режим флотации могут быть использованы для повышения эффективности флотационного обогащения перовскитовых руд Африкандского месторождения.

Библиографические ссылки

1. Mitchell R.H., Mark D. Welch M.D., Chakhmouradian A.R. Nomenclature of the perovskite supergroup: A hierarchical system of classification based on crystal structure and composition. *Mineralogical Magazine* 2017; 81(3): 411-461.
2. Попова Е.А. Кристаллохимия и физические свойства минералов и синтетических соединений со структурой типа перовскита. Дисс. канд. геол.– минер. наук. СПб: СПбГУ; 2018. 354 с.
3. Бунин И.Ж., Рязанцева М.В., Самусев А.Л., Хабарова И.А. Теория и практика применения комбинированных физико-химических и энергетических воздействий на геоматериалы и водные суспензии. *Горный журнал* 2017; 11: 77-83.
4. Huang W., Chen Y. The application of high voltage pulses in the mineral processing industry – A review. *Powder Technology*. 2021; 393: 116-130.
5. Автаева С.В. Барьерный разряд. Исследование и применение. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing. Germany; 2011. 193 с.
6. Stalder A.F., Melchior T., Müller M., Saged D., Bluc Th., Unserd M. Low-Bond Axisymmetric Drop Shape Analysis for Surface Tension and Contact Angle Measurements of Sessile Drops. *Colloids and Surfaces A.* 2010; 364(1-3): 72-81.
7. Chanturiya V.A., Bunin I.Zh, Ryazantseva M.V., et al. Mechanism of structural changes in the surface state and physicochemical properties of columbite and eudialyte upon exposure to low-temperature plasma. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys*. 2020; 84(9): 1147–1151.

ПРОЧНОСТНЫЕ И АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЗИТИВНОГО ФОТОРЕЗИСТА ФП9120, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ СЕРЕБРА

С.А. Вабищевич[1)], Н.В. Вабищевич[1)], Д.И. Бринкевич[2)], Ю.Н. Янковский[2)]
[1)]*Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой, ул. Блохина 29, Новополоцк 214400, Беларусь, s.vabishchevich@psu.by*
[2)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, brinkevich@bsu.by, Yankouski@bsu.by*

Методами индентирования и ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения исследованы пленки диазохинон-новолачного фоторезиста ФП9120 толщиной 1.8 мкм, имплантированного ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ в интервале доз $2.5\cdot10^{16}$–$1\cdot10^{17}$ см$^{-2}$ на имплантаторе ИЛУ-3. Установлено, что при имплантации наблюдается возрастание истинной микротвердости пленок фоторезиста, обусловленное формированием сплошного алмазоподобного углеродного слоя в области пробега ионов. Обнаружено возрастание ~ в 3 раза величины удельной энергии отслаивания G пленок фоторезиста после имплантации. При длительном хранении имплантированных структур ФР/Si имела место релаксация упругих напряжений вокруг отпечатка индентора.

Ключевые слова: диазохинон-новолачный резист; имплантация; ионы серебра; микроиндентирование; нарушенное полное внутреннее отражение.

STRENGTH AND ADHESION PROPERTIES OF POSITIVE PHOTORESIST FP9120 FILMS IMPLANTED WITH SILVER IONS

S.A. Vabishchevich[1)], N.V. Vabishchevich[1)], D.I. Brinkevich[2)], Yu.N. Yankouski[2)]
[1)]*Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk, 29 Blokhina Str., 214400 Novopolotsk, Belarus, s.vabishchevich@psu.by*
[2)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus, brinkevich@bsu.by, yankouski@bsu.by*

Films of 1.8 μm thick diazoquinone-novolac photoresist FP9120 implanted with silver ions were studied by indentation method and ATR FT-IR spectroscopy. Implantation with Ag^+ ions with an energy of 30 keV in the dose range of $2.5\cdot10^{16}$–$1\cdot10^{17}$ cm^{-2} in the constant ion current mode (current density j = 4 μA/cm^{-2}) was carried out at room temperature in a residual vacuum no worse than 10^{-5} Pa on the ILU-3 implanter. It has been established that during implantation, an increase in the true microhardness of the photoresist (FR) films is observed, due to the formation of a continuous diamond-like carbon layer in the range of ions. An increase of ~3 times in the specific peel energy G of photoresist films after implantation was found. During long-term storage of the implanted FR/Si structures, the relaxation of elastic stresses around the indenter.

Keywords: diazoquinone-novolac resist; implantation; silver ions; indentation; attenuated total reflection.

Введение

Диазохинонноволачные (ДХН) фоторезисты (ФР), представляющие собой композит фенолформальдегидной смолы и светочувствительного агента (О-нафтохинондиазида), часто используются в современной микроэлектронике в качестве масок при ионной имплантации [1]. При ионной имплантации полимеров радиационно-индуцированные процессы протекают не только в области пробега ионов, но и за его пределами, что приводит к существенным изменениям физико-химических свойств по всей толщине полимерных пленок [2]. Однако природа радиационно-индуцированных процессов, протекающих за областью пробега ионов, остается мало изученной.

Цель настоящей работы - исследование модификации ДХН фоторезистов марки ФП9120 при имплантации ионами серебра.

Методика эксперимента

Пленки позитивного фоторезиста ФП9120 толщиной 1.8 мкм наносились на поверхность пластин кремния марки КДБ-10 с ориентацией (111) методом центрифугирования при скорости вращения 1800 об/мин. Перед формированием пленки фоторезиста кремниевые пластины подвергали стандартному циклу очистки поверхности в органических и неорганических растворителях. После нанесения ФР на рабочую сторону пластины проводилась сушка в течение 50-55 минут при температуре 88 ºС. Толщина пленок фоторезиста контролировалась механическим способом на профилометре «Dectak», при этом отклонения от среднего значения по пластине не превышали 1 %.

Имплантация ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ в интервале доз $2.5\cdot10^{16}$–$1\cdot10^{17}$ $см^{-2}$ в режиме постоянного ионного тока (плотность тока j = 4 мкА/$см^{-2}$) проводилась при комнатной температуре в остаточном вакууме не хуже 10^{-5} Па на имплантаторе ИЛУ-3. Во избежание перегрева и деструкции образца в процессе имплантации использовалась кассета, обеспечивающая эффективный сток ионного заряда с поверхности полимера и плотный контакт с металлическим основанием, охлаждаемым водой.

Микроиндентирование проводилось на приборе ПМТ-3 по стандартной методике при комнатной температуре [2]. Нагрузка на индентор варьировалась в пределах 1-50 г. Длительность нагружения составляла 2 с; выдержка под нагрузкой 5 с. При каждом измерении на поверхность образца наносилось не менее 50 отпечатков.

Результаты и их обсуждение

Отпечатки микроиндентора в пленках ФР имели бочковидную форму (рис. 1), что свидетельствует о наличии растягивающих напряжений, формирующихся при сушке пленки. После индентирования вдоль сторон отпечатка наблюдались навалы (светлые области на рис. 1а), обусловленные выдавливанием материала из-под индентора. Навалы исчезали после хранения при комнатной температуре в течение 3 лет (рис. 1б). Это является прямым свидетельством релаксации при комнатной температуре упругих напряжений в ФР пленке, возникающих в процессе индентирования.

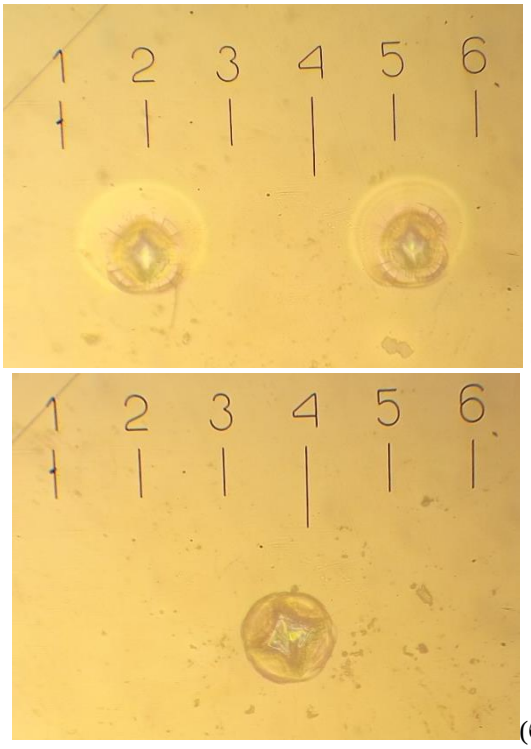


Рис. 1. Микрофотография отпечатков индентора в пленках ФП9120, имплантированных Ag^+ дозой $1\cdot10^{17}$ $см^{-2}$ сразу после индентирования (а) и после хранения в течение 3 лет (б). Нагрузка 50 г

Существенное возрастание микротвердости пленки ФР после имплантации наблюдалось при нагрузках 1-2 г, когда индентор не достигает границы раздела ФР/Si (рис. 2). Это обусловлено формированием в области пробега ионов углеродных нанокластеров. Их микротвердость во многом определяется наличием sp_3-связей (до 80 %) и достигает значений 45-50 ГПа, что более чем на 2 порядка выше, чем микротвердость необлученных полимерных пленок. В проведенных нами экспериментах при нагрузках 1-2 г глубина проникновения индентора составляла 1.0–1.5 мкм, что меньше толщины ФР пленки, но значительно больше проецированного пробега ионов Ag^+ (R_P = 40 нм) [3]. Таким

образом, вклад в измеряемую микротвердость дает не только созданный имплантацией слой алмазоподобного углерода, но и область полимера за слоем внедрения ионов. Поэтому экспериментально полученные значения микротвердости существенно ниже значений, характерных для алмазоподобных пленок. Формирование сплошного алмазоподобного слоя при имплантации Ag^+ происходит при дозах (5-10)·10^{16} см$^{-2}$.

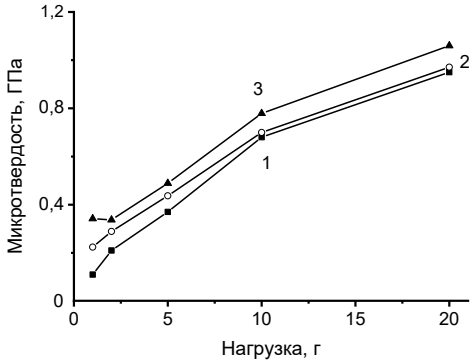


Рис. 2. Зависимости микротвердости пленок ФР от величины нагрузки исходных (1) и имплантированных дозой 2.5·10^{16} (2) и 1.0·10^{17} см$^{-2}$ (3)

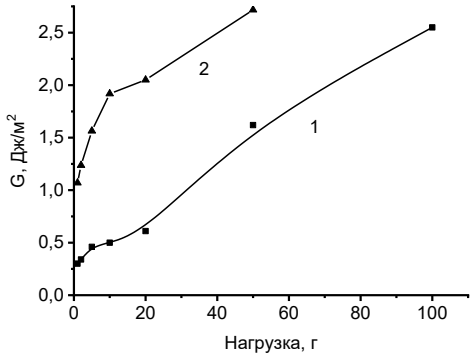


Рис. 3. Зависимости удельной энергии отслаивания G пленок ФР от величины нагрузки для исходных (1) и имплантированных дозой 2.5·10^{16} см$^{-2}$ (2)

Изменение удельной энергии отслаивания G пленок ФР в зависимости от дозы имплантации отлично от поведения микротвердости. Уже при дозе 2.5·10^{16} см$^{-2}$ величина G возрастает ~ в 3 раза по сравнению с ее значением в исходной пленке. Увеличение дозы до 1·10^{17} см$^{-2}$ не приводит к заметным изменениям величины G. Рост удельной энергии отслаивания также наблюдался ранее [2] при имплантации ионов B^+, P^+ и облучении электронами.

Заключение

При имплантации пленок позитивного фоторезиста ФП9120 ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ дозами > 2.5·10^{16} см$^{-2}$ наблюдается возрастание истинной микротвердости ФР, обусловленное формированием сплошного алмазоподобного углеродного слоя в области пробега ионов. Обнаружено возрастание ~ в 3 раза величины удельной энергии отслаивания G пленок ФР после имплантации, независящее от дозы. В процессе длительного хранения при комнатной температуре имплантированных структур ФР/Si имела место релаксация упругих напряжений в пленке ФР, возникающих вокруг отпечатка индентора.

Библиографические ссылки

1. Моро У. Микролитография. Принципы, методы, материалы. В 2-х ч. Ч.2. М.: Мир; 1990. 632 с.
2. Вабищевич С.А., Бринкевич С.Д., Вабищевич Н.В., Бринкевич Д.И., Просолович В.С. Адгезия облученных пленок диазохинонновolачного фоторезиста к монокристаллическому кремнию *Химия высоких энергий* 2021; 55(6): 461-468.
3. Бринкевич Д.И., Харченко А.А., Бринкевич С.Д., Лукашевич М.Г., Оджаев В.Б., Валеев В.Ф. и др. Радиационно-стимулированная модификация спектров отражения за областью пробега ионов в пленках полиимида *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2017; (8): 25-30.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ СТИРОЛ-АКРИЛОВЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Н.Г. Валько[1)], В.М. Анищик[2)], Д.И. Богдевич[1)]
[1)]*Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, ул. Элизы Ожешко 22, Гродно 230023, Беларусь, n.valko@grsu.by*
[2)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь*

Представлены результаты исследования влияния рентгеновского излучения (0.07 нм), действующего в процессе отверждения, на защитные свойства стирол-акриловых лакокрасочных покрытий на водной основе ВД-АК-1179. Методом полярографического анализа исследована коррозионная стойкость покрытий в растворе NaCl. Анализ кривых анодного растворения показал, что у покрытий, отверждаемых в поле рентгеновского излучения плотность тока коррозии увеличивается, а потенциал полуволны уменьшается. Обнаруженные данные указывают на снижение коррозионной стойкости стирол-акриловых лакокрасочных покрытий на водной основе ВД-АК-1179 при отверждении их при воздействии рентгеновским излучением. Установлено, что с увеличением экспозиционной дозы коррозионная стойкость и адгезия облучаемых покрытий ухудшаются.

Ключевые слова: рентгеновское излучение; стирол-акриловые лакокрасочные покрытия; коррозионная стойкость.

STUDY OF THE INFLUENCE OF X-RAY ON THE CORROSION RESISTANCE OF STYRENE-ACRYL PAINT COATINGS

N.G. Valko[1)], V.M. Anishchik[2)], D.I. Bogdevich[1)]
[1)]*Yanka Kupala State University of Grodno, 22 Eliza Ozheshko Str., 230023 Grodno, Belarus, n.valko@grsu.by*
[2)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus*

The effect of X-rays irradiation on curing water-based styrene-acrylic paint coatings have been carried out. It was study irradiation with exposure doses of 25, 50, 75, and 100 kR. Styrene-acrylic paints were irradiated with X-rays during curing. By the method of polarographic analysis the polarization curves of anodic dissolution of styrene-acrylic water-based paint coatings in 3 % sodium chloride solution were taken. The polarization curves were used for constructing Tafel's curves in semilog coordinates. Using the Tafel's curves the corrosion current density was found. It was established that a position of the curves of the irradiated water-based styrene-acrylic paint coatings shifted to the left to a less electropositive side compare with the curves of the non-irradiated paints. It was obtained that half-wave potentials of irradiated paints decreases and the corrosion current density increases. Observed data indicate decrease in corrosion resistance of irradiated paints. It is should be noted that the protective properties of water-based styrene-acrylic paint coatings irradiated with X-rays decreases with increasing of the exposure dose. The obtained relationships of the protective properties of styrene-acrylic paintwork irradiated during curing indicate the need to develop modes of irradiation of paintwork with lower energy.

Keywords: X-ray radiation; styrene-acrylic coatings; corrosion resistance.

Введение

Среди широкого спектра лакокрасочных материалов (ЛКМ), используемых для нанесения защитных покрытий, ЛКМ на основе стирол-акриловых эмульсий занимают ведущие позиции благодаря тому, что ЛКП имеют хорошую адгезию к покрываемым изделиям и демонстрируют высокую стойкость к воде и щелочам. Поэтому для современной промышленности актуальной является задача разработки методов модификации структуры ЛКП с целью улучшения эксплуатационных характеристик.

В настоящее время активно развиваются радиационно-химические технологии,

основанные на воздействии ионизирующим излучением, в том силе на стадии отверждения.

Основной задачей данной работы являлось выявление закономерностей изменения защитных свойств ЛКП, полученных из стирол-акриловых ЛКМ, отвержденных при воздействии рентгеновским изучением, а также установление зависимостей свойств от экспозиционной дозы облучения.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования являлись стирол-акриловые лакокрасочные покрытия (ЛКП) на водной основе ВД-АК-1179. Лакокрасочный материал (ЛКМ) на основе стирол-акрилового сополимера наносилась ровным слоем на подложки из стали 08 кп. В процессе отверждения ЛКМ подвергались воздействию рентгеновским излучением. Рентгеновское излучение генерировалось рентгеновской установкой, при напряжении на рентгеновской трубке 55 кВ и токе 15 мА, Мо-анод. Мощность экспозиционной дозы рентгеновского излучения на расстоянии 10 см от окна рентгеновской трубки при облучении в течение 1 ч составляла 100 кР/ч. Облучение ЛКМ при отверждении производилось в течение 15, 30, 45 и 60 мин. Экспозиционная доза рентгеновского излучения ($D_{экс}$) при этом составляла 25, 50, 75 и 100 кР/ч, соответственно.

Коррозионная стойкость стирол-акриловых ЛКП исследовалась на полярографе ПУ-1 (Гомель, Беларусь), сопряженного с интерфейсным блоком Графит-2, при скорости развертки 10 мВ/с. В качестве ЭС использовали хлорсеребряный электрод (Х.С.Э.) ЭВЛ-4. Х.С.Э. был помещен в электролитический ключ 1Е5.184.307, заполненный насыщенным раствором KCl, который подводился к обратной стороне рабочего электрода с покрытием. Кривые регистрировались через 30 мин коррозионных испытаний.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 приведены кривые анодного растворения, характеризующие процесс коррозионного разрушения стирол-акриловых ЛКП в 3%-м растворе NaCl.

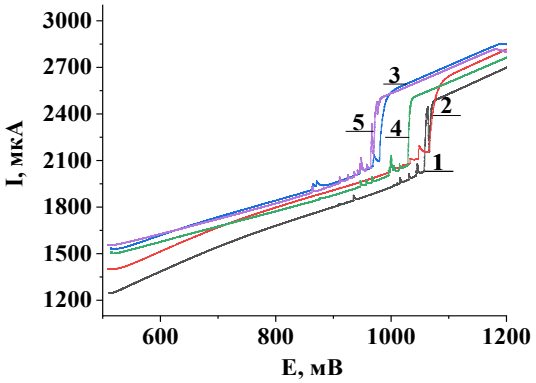


Рис. 1. Поляризационные кривые от стирол-акриловых ЛКП, отвержденные при воздействии рентгеновским излучением: 1 – к. о.; 2 – 25 кР; 3 – 50 кР; 4 – 100 кР

Из рисунка 1 видно, что поляризационные кривые растворения от ЛКП, отвержденных при рентгеновском облучении, смещены в менее электроположительную область по сравнению с кривой от контрольных ЛКП. Используя данные поляризационных кривых, были построены тафелевские кривые в полулогарифмических координатах, по линейным участкам которых для всех исследуемых ЛКП были рассчитаны плотности тока коррозии. Величина тока коррозии является мерой скорости коррозионных процессов, протекающих на поверхности покрытий. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики поляризационных кривых

Экспозиционная доза $D_{экс}$ (кР)	Потенциал полуволны (мВ)	Плотность тока коррозии, $lg(i_к)$ А/см^2
0	1058	-3.11
25	1070	-3.13
50	1029	-3.14
75	985	-3.15
100	965	-3.16

Из таблицы 1 видно, что потенциал полуволны от ЛКП, отвержденных при облучении, уменьшается по сравнению контрольным ЛКП. В частности, потенциал

полуволны для контрольного ЛКП равен 1058 мВ, а для облученного с $D_{экс}$= 100 кР равен 965 мВ.

Обнаруженное смещение потенциала полуволны в менее электроположительную область свидетельствует об увеличении скорости растворения подложки за счет коррозии самого ЛКП. На уменьшение коррозионной стойкости облученных ЛКП также указывают значения тока коррозии, которые у них значительно выше, чем у контрольных ЛКП. Так, в частности, плотность тока коррозии для необлученного ЛКП равна -3.19 А/см^2, а у отвержденного под облучением с $D_{экс}$ = 75 кР – -3.15 А/см^2.

Следует отметить, что стирол-акриловые ЛКП на водной основе ВД-АК-1179, отвержденные при воздействии рентгеновским излучением отличают пониженной адгезией: 4 бала для облученных, и для к. о.–2.

Морфология поверхности, отверждаемых при облучении ЛКП, характеризуется повышенном количеством трещин. При этом с увеличением $D_{экс}$ количество трен возрастает до 50 %. Обнаруженные данные указывают на то, что при отверждении при воздействии рентгеновским излучением формируются ЛКП с пониженными защитными свойствами. Ранее авторами работы было обнаружено, что воздействие УФ-излучением в процессе отверждения пентафталевых и алкидных ЛКП приводит к повышению их коррозионной стойкости вследствие увеличения сплошности и гладкости ЛКП. При этом, увеличение длительности облучения УФ-излучением способствует увеличению коррозионной стойкости [1-4]. Поэтому обнаруженное снижение защитных свойств стирол-акриловых ЛКП при их отверждении под рентгеновским излучением указывает на необходимость разработки режимов облучения ЛКП с меньшей энергией.

Заключение

Проведены исследования влияния длительности отверждения стирол-акриловых ЛКП ВД-АК-1179 на водной основе при воздействии рентгеновским излучением с мощностью экспозиционной дозы 100 кР/ч. Обнаружено снижение защитных свойств стирол-акриловых ЛКП при отверждении их под излучением, указывающее на необходимость разработки режимов отверждения ЛКП излучением с меньшей энергией.

Библиографические ссылки

1. Валько Н.Г., Богдевич Д.И. Исследование влияния ультрафиолетового излучения на эксплуатационные свойства алкидных лакокрасочных покрытий марки ПФ-115. *Вестник Евразийского национального университета имени Л.Н. Гумилева. Серия Химия. География. Экология* 2022; 137 (4): 22-30.
2. Валько Н.Г., Глоба А.И., Касперович А.В. Структура и свойства лакокрасочных покрытий, модифицированных полыми стеклянными микросферами. *Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Сер. 2, Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне* 2020; (10): 95-102.
3. Karollyne Gomes de Castro Monsores, Anderson Oliveira da Silva, Susane de Sant' Ana Oliveira, João Gabriel Passos Rodrigues, Ricardo Pondé Weber Influence of ultraviolet radiation on polymethylmethacrylate (PMMA). *Journal of Materials Research and Technology* 2019; 8 (5): 3713-3718.
4. Valko N., Hloba N., Kasperovich A. Structure and Properties of Paint Coatings Irradiated by Ultraviolet Light. 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE) - 19th International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter. (14-26 September, 2020), Tomsk. Tomsk: Institute of Electrical and Electronics Engineers; 2020. pp. 1024-1027.

ВЛИЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА УПРУГО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА NBR ЭЛАСТОМЕРОВ

Н.Г. Валько[1)], А.В. Касперович[2)], В.В. Боброва[2)], Н.С. Рагожкин[1)]
[1)]*Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, ул. Элизы Ожешко 22, Гродно 230023, Беларусь, n.valko@grsu.by*
[2)]*Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13 а, Минск 220006, Беларусь, andkasp@mail.ru*

Представлены результаты исследования влияния рентгеновского излучения (0.07 нм) на упруго-прочностные свойства эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука со степенью вулканизации t_{70}. Обнаружено, что облучение резин приводит к увеличению таких показателей как относительное удлинение резин при разрыве и условная прочность при растяжении, что связано с ростом числа поперечных химических сшивок между макромолекулами, определяющими упруго-прочностные характеристики резин.

Установлены нелинейные зависимости упруго-прочностных свойств бутадиен-нитрильного каучука со степенью вулканизации t_{70} от экспозиционной дозы облучения с максимумом при экспозиционной дозе, равной 50 кР, что указывает на деструкцию поперечных сшивок после достижения экстремума, а также на зависимость числа межмолекулярных поперечных связей от длительности облучения.

Ключевые слова: рентгеновское излучение; эластомеры; упруго-прочностные свойств; относительное удлинение; условная прочность при растяжении.

EFFECT OF X-RAY RADIATION ON THE ELASTIC-STRENGTH PROPERTIES OF NBR ELASTOMERS

N.G. Valko[1)], Andrew Kasperovich[2)], V.V. Babrova[2)], N.S. Ragozhkin[1)]
[1)]*Yanka Kupala State University of Grodno, 22 Eliza* Ozheshko *Str., 230023 Grodno, Belarus, n.valko@grsu.by*
[2)]*Belarusian State Technological University, 13a Sverdlova Str., 220006 Minsk, Belarus, andkasp@*mail.ru

The results of a study of the influence of X-ray radiation (0.07 nm) on the elastic-strength properties of elastomers based on nitrile butadiene rubber with a degree of vulcanization t_{70} are presented. It has been found that irradiation of rubber leads to increasing in such indicators as the relative elongation of rubbers and conditional tensile strength, which is associated with an increase in the number of chemical cross-links between macromolecules that determine the elastic-strength characteristics of rubbers.

Nonlinear dependences of the elastic-strength properties of nitrile butadiene rubber with a degree of vulcanization t_{70} on the exposure dose of irradiation with the maximum of exposure dose of 50 kR were established. It indicates the destruction of cross-links after reaching an extremum, as well as the dependence of the number of intermolecular cross-links on the duration of irradiation.

Key words: X-ray radiation; elastomers; elastic-strength properties, elongation; conditional tensile strength.

Введение

Производство и переработка эластомерных материалов в XXI веке остается одной из наиболее интенсивно развивающихся областей науки и промышленности.

В настоящее время активно развиваются технологии модификации эластомеров, основанные на взаимодействии ионизирующего излучения с полимерными материалами [1-3].

Поэтому актуальным является исследование возможности управления эксплуатационными характеристиками эластомеров посредством облучения их ионизирующим излучением.

В работе представлены результаты исследования влияния рентгеновского излучения на относительное удлинение при

разрыве и условную прочность при растяжении резин на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНК), которые обладают стойкостью к агрессивным средам, к воде, пластичным смазкам, минеральным маслам, алифатическим углеводородам, хладагентам, животным и растительным жирам и маслами т.п.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования являлись вулканизаты из резиновой смеси типа 7-В-14 на основе БНК со степенью вулканизации t_{70}. Выбор данной степени вулканизации обусловлен тем, что структура поперечных связей вулканизата при t_{70} не до конца сформирована, что определяет дополнительную возможность для сшивки макромолекул при воздействии рентгеновским излучением, но при этом формируется заданная геометрия изделия.

Для облучения эластомерных композиций рентгеновским излучением (0.07 нм) использовалась рентгеновская установка, при напряжении на рентгеновской трубке 55 кВ и токе 15 мА. Мощность экспозиционной дозы рентгеновского излучения $D_{экс}$ на расстоянии 10 см от окна рентгеновской трубки составляла 100 кР/ч.

Упруго-прочностные свойства вулканизатов определяли с помощью универсальной испытательной машины Kason WDW-5 согласно ГОСТ 270 [4].

Для выявления зависимости упруго-прочностных параметров исследуемых резин от экспозиционной дозы рентгеновского излучения образцы облучались в течение 15, 30, 45 и 60 мин. Соответствующая экспозиционная доза рентгеновского излучения составляла: 25, 50, 75 и 100 кР.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены результаты исследования относительного удлинения при разрыве и условной прочности при растяжении вулканизатов со степенью вулканизации t_{70} после воздействия на них рентгеновским излучением.

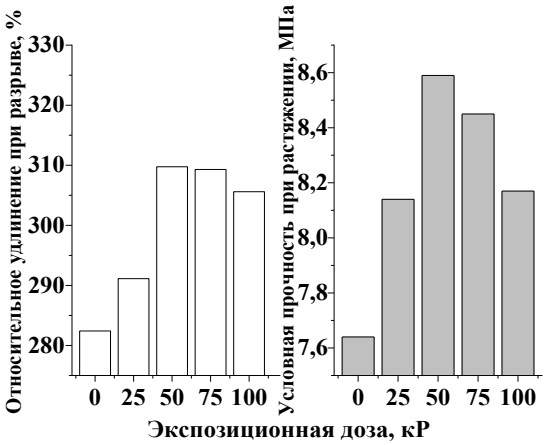


Рис. 1. Относительное удлинение при разрыве и прочность при растяжении от экспозиционной дозы рентгеновского излучения вулканизатов

Видно, что воздействие рентгеновским излучением способствует повышению относительного удлинения при разрыве и условной прочности при растяжении. Так, в частности, относительное удлинение необлученного эластомера равно 282 %, а после воздействия рентгеновским излучением ($D_{экс}$=50 кР) оно увеличивается до 310 %, что на 10 % превышает значения от контрольного образца резины. Условная прочность при растяжении после облучения с $D_{экс}$=50 кР также увеличивается на 15 %. Увеличение основных прочностных показателей облученных резин может быть объяснена увеличением в них числа поперечных химических сшивок между макромолекулами, которые определяют высокоэластические свойства и упруго-прочностные характеристики резин.

При исследовании влияния режимов облучения, а именно экспозиционной дозы рентгеновского излучения, действующего на вулканизаты со степенью вулканизации t_{70}, линейных зависимостей упруго-прочностных свойств от $D_{экс}$ не обнаружено. Установлено, что максимальные значения упруго-прочностных свойств исследуемых резин достигаются при облучении их рентгеновским излучением в интервале экспозиционных доз излучения от 50 кР до 75 кР. При бóльших дозах облучения эластомеров наблюдается заметное снижение их упруго-прочностных характеристик. Так, в частности, после об-

лучения $D_{экс}$=100 кР эластомеров относительное удлинение равно 306 %, что выше данного параметра в сравнении с контрольными резинами на 8 %, но ниже по сравнению с облучаемыми с $D_{экс}$=50 кР на 2 %.

Обнаруженные нелинейные зависимости упруго-прочностных свойств для вулканизатов со степенью сшивания t_{70} от экспозиционной дозы излучения с максимумом при 50 кР указывают на зависимость числа межмолекулярных поперечных связей от длительности облучения и начале деструкции поперечных сшивок после достижения экстремума.

Заключение

Таким образом, анализ представленных результатов исследования влияния рентгеновского излучения (0.07 нм) на упруго-прочностные свойства эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука со степенью вулканизации t_{70} позволяет заключить, что облучение резин с низкой степенью вулканизации приводит к увеличению таких показателей как относительное удлинение при разрыве и условная прочность при растяжении, что связано с ростом числа поперечных химических сшивок между макромолекулами, определяющими упруго-прочностные характеристики резин. Так, в частности, основные прочностные показатели резин с t_{70} после воздействия рентгеновским излучением с $D_{экс}$=50 кР увеличиваются на 10 %–15 %.

Обнаружены зависимости относительного удлинения резин при разрыве и условной прочности при растяжении на основе бутадиен-нитрильного каучука со степенью вулканизации t_{70} от экспозиционной дозы облучения. Показано, что данные зависимости имеют нелинейный вид с максимумом при экспозиционной дозе, равной 50 кР. Полученные зависимости указывают на деструкцию поперечных сшивок после достижения экстремума, а также на зависимость числа межмолекулярных поперечных связей от длительности облучения.

Библиографические ссылки

1. Книга В.А., Валько Н.Г., Касперович А.В., Барашко О.Г. Влияние ультрафиолетового и рентгеновского излучения на прочность при разрыве эластомеров. В кн.: Войтов И.В., редактор. IV Международный научно-технический форум по химическим технологиям и нефтегазопереработке. (22-24 ноября 2021 года), г. Минск. Минск: БГТУ; 2021. С. 118-119.
2. Касперович А.В., Боброва В.В., Шевчик А.В., Валько Н.Г. Модификация теплофизических и эксплуатационных свойств эластомерных композиций. В кн.: Мирюк О.А., редактор. Современные инновации в области науки, технологий и интеграции знаний: материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 60-летию Рудненского индустриального института. (16-18 октября 2019 года), г. Рудный. Рудный: Рубцовский инд. ин-т; 2019. С. 115-122.
3. Рагожкин Н.С., Валько Н.Г., Касперович А.В. Влияние рентгеновского излучения на структуру и плотность резин. В кн.: Войтов И.В., редактор. Нефтегазохимия – 2022: материалы V Междунар. науч.-техн. форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке. (2-4 ноября 2022 года), г. Минск. Минск: БГТУ; 2022. С. 94-95.
4. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении: ГОСТ 270-75. Москва: Изд-во стандартов; 1978. 10 с.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОРТОПЕДИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВАКУУМНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В.Н. Василец[1)], Ю.О. Веляев[2)], Н.А. Торхов[2)], Л.В. Потопахин[2)],
А.А. Мосунов[2)], М.П. Евстигнеев[2)]
[1)]*Филиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, пр. Акад. Семёнова 1/10, Черноголовка 142432, Московская обл., Россия, vnvasilets@yandex.ru*
[2)]*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Севастопольский государственный университет» ул. Университетская 33, Севастополь 299053, Россия*

Разработана фотохимическая установка для модифицирования медицинских полимеров вакуумным излучением криптоновой лампы интенсивностью $8 \cdot 10^{14}$ квант/(см^2/с) с длиной волны 123.6 нм в вакууме при давлении 10^{-5} Па. Методами Фурье ИК спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии исследованы структура, состав и прочностные характеристики поверхностного слоя сверхвысокомолекулярного полиэтилена до и после вакуумного ультрафиолетового облучения. Показано, что обработка в данных условиях приводит к образованию транс-виниленовых двойных связей в поверхностном слое сверхвысокомолекулярного полиэтилена ортопедического назначения. Параллельно с образованием двойных связей происходило сшивание поверхностного слоя полимера, что приводило к улучшению механических характеристик поверхностного слоя полимера. Методом наноиндентирования с использованием специального измерительного зонда атомно-силового микроскопа показано, что обработка поверхности полимера вакуумным ультрафиолетовым излучением приводит к увеличению значений модуля Юнга с E = 7.00 до E = 12.00 МПа. При этом происходит также увеличение значений микротвердости поверхности пластин сверхвысокомолекулярного полиэтилена, измеряемой по глубине канавки, оставляемой кантилевелом атомно-силового микроскопа, почти в два с половиной раза.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен; вакуумное ультрафиолетовое излучение; Фурье ИК спектроскопия; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; атомно-силовая микроскопия.

MODIFICATION OF ORTHOPEDIC POLYMER MATERIALS UNDER THE ACTION OF VACUUM ULTRAVIOLET RADIATION

V.N. Vasilets[1)], Yu.O. Velyaev [2)], N.A. Torkhov[2)], L.V. Potopakhin[2)],
A.A. Mosunov[2)], M.P. Evstigneev[2)]
[1)]*N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics, Branch, Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Russia, vnvasilets@yandex.ru*
[2)]*Sevastopol State University, 33 Universitetskaya Str., 299053 Sevastopol, Russia*

A photochemical installation has been developed for modifying medical polymers by vacuum irradiation of a krypton lamp with an intensity of $8 \cdot 10^{14}$ quantum/(cm^2/s) with a wavelength of 123.6 nm in vacuum at a pressure of 10^{-5} Pa. The structure, composition and strength characteristics of the surface layer of ultrahigh-molecular polyethylene before and after vacuum ultraviolet irradiation were studied by Fourier IR spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy and atomic force microscopy. It is shown that processing under these conditions leads to the formation of trans-vinyl double bonds in the surface layer of ultrahigh molecular weight polyethylene of orthopedic purpose. In parallel with the formation of double bonds, the surface layer of the polymer was cross-linked, which led to an improvement in the mechanical characteristics of the polymer surface layer. The method of nanoindentation using a special measuring probe of an atomic force microscope shows that the treatment of the polymer surface with vacuum ultraviolet radiation leads to an increase in the values of the Young's modulus from E =7.00 MPa to E = 12.00 MPa. At the same time, there is also an increase in the values of the microhardness of the surface of the films of ultra-high molecular weight polyethylene by two and a half times. The analysis of the

kinetics of the formation of products of vacuum ultraviolet photolysis and changes in the mechanical characteristics of the surface layer made it possible to optimize the processing conditions of samples of ultra-high molecular weight polyethylene in order to cross-link the polymer surface layer and improve its tribological characteristics. It is shown that the maximum concentration of crosslinking and increase in Young's modulus is achieved at the time of UV irradiation of 120 min, which corresponds to the dose of absorbed UV radiation of 5.8 x10^{18} quanta/cm^2.

Keywords: ultrahigh molecular weight polyethylene; vacuum ultraviolet radiation; Fourier IR spectroscopy; X-ray photoelectron spectroscopy; atomic force microscope.

Введение

В большинстве случаев при эндопротезировании используются конструкции из металлических сплавов с разделительными внутрисуставными вставками, изготовленными из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Использование СВМПЭ при эндопротезировании связано с его высокой биосовместимостью, низким коэффициентом трения, относительно высокой износостойкостью, пластичностью и возможностью демпфировать ударную нагрузку.

Основной проблемой, использования СВМПЭ, которая до сих пор не решена на практике, является образование полимерных субмикронных частиц в результате истирания поверхностного слоя СВМПЭ в процессе эксплуатации эндопротеза. Такие частицы представляют собой абразивный материал и являются основной долговременной причиной потери и разрушения искусственного тазобедренного сустава из-за остеолиза (локальной потери костной массы). Поэтому необходимо разработать технологию повышения износостойкости СВМПЭ в тазобедренных суставах. В настоящем сообщении мы описываем результаты наших исследований по модифицированию медицинского СВМПЭ с помощью вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) излучения криптоновой лампы с длиной волны 123.6 нм с целью сшивания поверхностного слоя полимера и повышения его износостойкости.

Материалы и методы исследования

Для обработки образцов СВМПЭ была разработана методика облучения в вакууме светом криптоновой лампы КсР2А с длиной волны 123.6 нм. Интенсивность лампы контролировали “солнечно-слепым” фотодиодом ФД34 (ГОИ, Санкт Петербург). Она составляла $8{\cdot}10^{14}$ квант/($см^2$/с). Облучение образцов проводили при комнатной температуре на расстоянии 3 см от окошка лампы в вакуумной камере при давлениях 10^{-5} Па. Энергия кванта при такой длине волны 123.6 нм составляет величину 10.2 эВ. Для регистрации ИК-спектров использовали Фурье ИК-спектрометр Perkin Elmer 1720X с приставкой МНПВО на кристалле ZnSe 45º(США) и Фурье ИК - спектрометр ФТ-801(Россия) с приставкой НПВО с кристаллом ZnSe. Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали с помощью спектрометра PHI-5500. Для возбуждения фотоэмиссии использовали Mg Kα излучение мощностью 300 Вт. Микрофотографии поверхности образцов до и после модифицирования снимали на электронном сканирующем микроскопе JSM T-330 (JEOL, Япония). Рельеф поверхности образцов измеряли в контактном методе сканирования на атомно-силовом микроскопе (АСМ) «Ntegra_Aura» с использованием кантилеверов HA_FM/W_2C. Оценка деформационных свойств плёнок СВМП в зависимости от длительности ВУФ-обработки осуществлялась методом силовой спектроскопии АСМ путем вдавливания острия иглы кантилевера по нормали к поверхности (индентирования) с постоянной силой прижатия F=2 μN. В результате на поверхности получали отпечаток острия иглы кантилевера глубиной h, зависящей от прочностных свойств материала. Упругие свойства поверхности (модуль Юнга, микротвёрдость) плёнок СВМП определялся из кривых подвода и

отвода кантилевера с использованием сферической модели Герца.

Результаты и их обсуждение

Обработка плёнок СВМПЭ (РЕ 1000) ВУФ - излучением с длиной волны 123.6 нм при давлении 10^{-5} Па приводит к появлению линии поглощения в ИК-спектре с максимумом при 965 $см^{-1}$, отвечающей транс-виниленовым двойным связям. Параллельно с образованием двойных связей происходит образование межмолекулярных сшивок. В результате пост процессов с участием кислорода из атмосферы воздуха после обработки образцов СВМПЭ вакуумным ультрафиолетовым излучением криптоновой лампы при давлении 5 10^{-5} Па происходит также окисление поверхностного слоя СВМПЭ с образованием кислородсодержащих полярных групп, что проявляется в увеличении поглощения в ИК спектре в области 1720-1740 $см^{-1}$. В рентгеновском фотоэлектронном спектре высокого разрешения C1s также наблюдали увеличение компоненты, отвечающей атомам С, связанным с кислородом, и увеличению концентрации кислорода в слое, анализируемом методом РФС, от 5 до 12 ат. %.

Наноиндентирование исходной поверхности приводит к её пластической деформации и образованию каплеобразной канавки глубиной h=120 нм. Усредненное по исследуемому участку поверхности исходное значение модуля Юнга составило E=7 МПа. ВУФ-обработка при длительности t = 60 мин существенно изменяет механические свойства поверхности пластин СВМП. Происходит существенное уменьшение средних значений модуля Юнга поверхности до E = 0.27 МПа и значительное повышение её микротвердости, о чем свидетельствует меньшая глубина деформационной канавки h = 49 нм. Увеличение времени ВУФ-обработки от t = 120 мин до t = 360 мин приводит к относительному увеличению значений модуля Юнга от E (t = 120 мин) = 8.50 МПа до E (t = 360 мин) = 12.00 МПа соответственно. При этом увеличение значений E сопровождается сначала увеличением микротвердости поверхности плёнок, а потом её уменьшением, на что указывают экспериментальные значения h (t = 120 мин) = 55 нм и h (t = 360 мин) = 118 нм.

Заключение

Таким образом, анализ кинетики образования продуктов вакуумного ультрафиолетового фотолиза и изменения механических характеристик поверхностного слоя позволил провести оптимизацию условий обработки образцов сверхвысокомолекулярного полиэтилена с целью сшивания поверхностного слоя полимера и улучшения его трибологических характеристик. Показано, что предельная концентрация сшивок и максимальное упрочнение поверхностного слоя достигается при временах ВУФ-облучения 120 мин, что отвечает дозе поглощённого ВУФ-излучения 5.8 $x10^{18}$ квантов/$см^2$.

Источники финансирования

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ грант № 20-03-00046 и частично по теме Государственного Задания (№ государственной регистрации АААА-А18-118112290069-6).

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ Xe С ЭНЕРГИЕЙ 167 МЭВ НА СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ВТСП ЛЕНТ 2-ГО ПОКОЛЕНИЯ

П.Н. Дегтяренко[1), 4)], В.А. Скуратов[2)], А.В. Овчаров[3)], А.М. Петржик[4)], В.К. Семина[2)], С.Ю. Гаврилкин[5)], М.С. Новиков[2)], А.Ю. Малявина[6)]
[1)]*Объединенный институт высоких температур РАН, ул. Ижорская 13, стр.2, Москва 125412, Россия, degtyarenkopn@gmail.com*
[2)]*Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри 6, Дубна 141980, Московская область, Россия, skuratov@jinr.ru, msnovikov@jinr.ru*
[3)]*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Курчатовская пл. 1, Москва 123182, Россия, ovcharov.91@gmail.com*
[4)]*ООО «С-Инновации», Научный проезд 20, стр.2, Москва 117246, Россия, a.petrzhik@s-innovations.ru*
[5)]*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр. 53, Москва 119991, Россия, gavrs@sci.lebedev.ru*
[6)]*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Каширское шоссе 31, Москва 115409, Россия, ayu.malyavina@gmail.com*

Проведено исследование влияния облучения на сверхпроводящие свойства коммерческих ВТСП лент 2-го поколения на основе YBCO производства компании «С-Инновации». Образцы ВТСП лент 2-го поколения с серебряным покрытием облучали при комнатной температуре сканированием пучка ионов Xe с энергией 167 МэВ на ускорителе ИЦ-100 ФЛЯР ОИЯИ. Петли магнитного гистерезиса и кривые магнитной восприимчивости были измерены на установке PPMS в диапазоне магнитных полей от 0 до 9 Тл и в диапазоне температур от 4,2 до 77К в исходных и облученных образцах. Отчетливо наблюдается увеличение критического тока при 77, 65 и 20К с увеличением плотности потока энергии и снижение его анизотропии при увеличении внешнего магнитного во всем диапазоне температур.

Ключевые слова: высокотемпературный сверхпроводник; критический ток; деградация критической температуры; облучение ионами.

THE INFLUENCE OF 167 MEV Xe ION IRRADIATION ON THE SUPERCONDUCTING PROPERTIES OF 2G HTS

P.N. Degtyarenko[1), 4)], V.A. Skuratov[2)], A.V. Ovcharov[3)], A.M. Petrzhik[4)], V.K. Semina[2)], S.Y. Gavrilkin[5)], M.S. Novikov[2)], A.Y. Maliavina[6)]
[1)]*Joint institute for high temperature of RAS, 125412 Moscow, Russia, degtyarenkopn@gmail.com*
[2)]*Joint institute for nuclear research, 141980 Dubna, Russia, skuratov@jinr.ru, msnovikov@jinr.ru*
[3)]*National research center "Kurchatov institute", Moscow, Russia, ovcharov.91@gmail.com*
[4)]*LLC S-Innovations, Moscow, Russia, a.petrzhik@s-innovations.ru*
[5)]*P.N. Lebedev Physical institute of RAS, Moscow, Russia, gavrs@sci.lebedev.ru*
[6)]*National research nuclear university "MEPhI", Moscow, Russia, ayu.malyavina@gmail.com*

The influence of Xe irradiation on the superconducting properties of commercial 2G HTS tapes produced by S-Innovations was studied. Samples of silver-coated 2G HTS tapes were irradiated at room temperature by scanning of 167 MeV Xe-ion beam at IC-100 FLNR JINR cyclotron. The magnetic hysteresis loops and magnet susceptibility curves were measured on the PPMS in the range of magnetic fields from 0 to 9 Tesla and in the temperature range from 4.2 to 77 K in the pristine and irradiated samples. The increase of the critical current at 77, 65 and 20 K with the energy flux density increasing and its anisotropy decreasing with the increase of the external magnetic field were clearly observed in all temperature range.

***Keywords*:** high-temperature superconductors; critical current; critical temperature degradation; irradiation.

Введение

Высокотемпературные сверхпроводящие (ВТСП) ленты 2-го поколения используются для создания сверхпроводящих магнитных систем (СМС) установок термоядерного синтеза, ускорительной техники и др. [1]. В процессе работы в данном типе установок ВТСП ленты 2-го поколения будут подвергаться радиационному воздействию ионов, протонов, электронов и нейтронов [2]. В этой связи подробное исследование влияния облучения на сверхпроводящие свойства ВТСП лент 2-го поколения вызывает повышенный интерес. С другой стороны, облучение является эффективным инструментом для создания дефектов структуры, которые выступают в роли центров закрепления вихревой решетки, позволяя значительно повысить токонесущую способность; с его помощью которого можно более подробно исследовать механизм пиннинга.

В данной работе подробно исследованы влияние облучения ионами Xe с энергией 167 МэВ и флюенсами до $100 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$ на изменение критического тока и критической температуры ВТСП лент 2-го поколения. Обсуждается возможность изменений пиннинга вихревой структуры в результате облучения.

Результаты и их обсуждение

Объектом исследований являлись ВТСП ленты 2-го поколения, покрытые серебром. Схематическое изображение структуры ВТСП ленты 2-го поколения представлено на рисунке 1. Подробно технология производства этих материалов представлена в работе [3]. Облучение проводилось при комнатной температуре потоком ионов Xe порядка $2 \cdot 10^8$ см$^{-2}$ с$^{-1}$ на циклотроне ИЦ-100 в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ. Флюенсы высокоэнергетических ионов Xe находились в интервале от 3 до $100 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$.

Измерения критического тока в приложенном перпендикулярно плоской поверхности ленты (вдоль оси *c* YBCO) магнитном поле с индукцией до 8 Тл и при температурах 77 и 65K были выполнены с использованием установки PPMS, Quantum Design. Критический ток I_c определяли с помощью петель гистерезиса с применением модифицированной модели Бина, учитывающей анизотропию критического тока в YBCO [4]. Температуру перехода в сверхпроводящее состояние T_c оценивали из температурной зависимости динамической магнитной восприимчивости (см. рис. 2). Отчетливо видно, что в результате облучения при флюенсе $30 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$ температура сверхпроводящего перехода начинает деградировать.

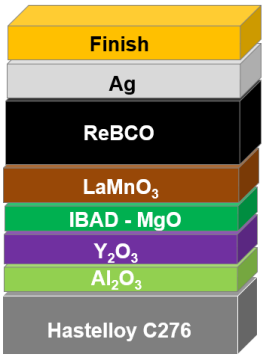


Рис. 1 Схематическое изображение структуры ВТСП ленты 2-го поколения

На рис. 3 приведены зависимости нормированного значения критического тока от флюенса ионов Xe при температурах 77 и 65K. Отчетливо видно, что максимум критического тока достигается при флюенсе $30 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$, что свидетельствует

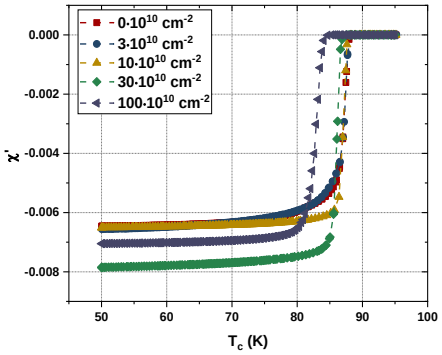


Рис. 2. Температурная зависимость динамической магнитной восприимчивости для исходного и облученных ионами Xe образцов ВТСП лент 2-го поколения

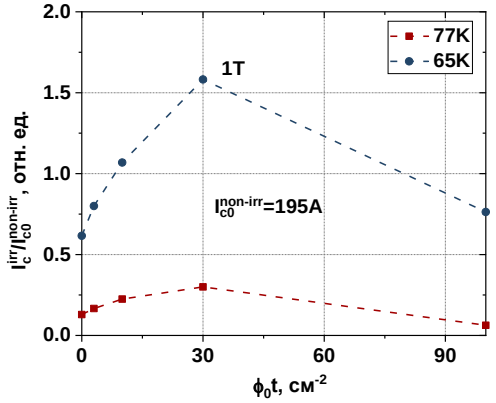


Рис. 3. Зависимость нормированного значения критического тока от флюенса ионов Xe энергией 167 МэВ

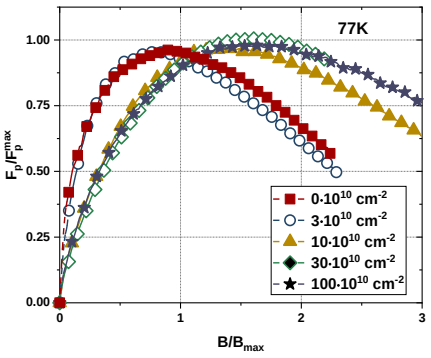


Рис. 4. Зависимость нормированной силы пиннинга от нормированного значения внешнего магнитного поля

об образовании ионных треков, являющихся эффективными центрами пиннинга. Это подтверждается как результатами предыдущей работы [5], так и построенной зависимостью полевой зависимости силы пиннинга при температуре 77К (см. рис. 4). Наблюдается смещение пика нормированной силы пиннинга в область более высоких магнитных полей, что свидетельствует об изменении типа пиннинга вихревой решетки [6].

Заключение

Проведены систематические исследования токонесущей способности ВТСП лент 2-го поколения до и после облучения ионами Xe с энергией 167 МэВ. Установлено оптимальное значение флюенса - $30{\cdot}10^{10}$ см$^{-2}$, при котором наблюдается максимум критического тока. При этом температура сверхпроводящего перехода начинает деградировать. Анализ результатов силы пиннинга свидетельствует об изменении типа пиннинга вихревой решётки. Полученные результаты будут использованы для создания ВТСП лент 2-го поколения с большей токонесущей способностью.

Библиографические ссылки

1. Walter H. Fietz, Christian Barth, Sandra Drotziger, Wilfried Goldacker, et al. Prospects of High Temperature Superconductors for fusion magnets and power applications. *Fus. Eng. Des.* 2013; (88): 440-445.
2. Yi Zhang, Rupich M. W., Solovyov V., Qiang Li and Goyal A. Dynamic behavior of reversible oxygen migration in irradiated-annealed high temperature superconducting wires. *Sci. Rep.* 2020; (25): 1614.
3. Molodyk A., Samoilenkov S., Markelov A. et al. Development and large volume production of extremely high current density $YBa_2Cu_3O_7$ superconducting wires for fusion *Sci Rep* 2021; (11): 2084.
4. Gyorgy E.M., van Dover R.B., Jackson, K.A., Schneemeyer L.F., Waszczak J.V. Anisotropic critical currents in $Ba_2YCu_3O_7$ analyzed using an extended Bean model. *Appl. Phys. Lett.* 1989; (55): 283.
5. Suvorova E.I., Degtyarenko P.N., Karateev I.A. et al. Energy dependent structure of Xe ion tracks in YBCO and the effect on the superconductive properties in magnetic fields. *Appl. Phys.* 2019; (126): 145106.
6. Dew-Hughes D. Flux pinning mechanisms in type II superconductors *Phylos. Mag.* 1974; (30): 2.

ОСОБЕННОСТИ КАРБОНИЗАЦИИ ОБРАЗЦОВ ХЛОПКОВОГО ПУХА С ПОМОЩЬЮ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

И.Г. Дьячкова[1)], Д.А. Золотов[1)], А.С. Кумсков[1)],
И.С. Волчков[1)], В.В. Берестов[2)], Е.В. Матвеев[2)]
[1)]*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,*
Ленинский пр. 59, Москва 119333, Россия,
sig74@mail.ru, zolotovden1985@gmail.com, a.kumskov@gmail.com, volch2862@gmail.com
[2)]*НИИ Перспективных материалов и технологий,*
ул. Щербаковская 53, Москва 105187, Россия,
vberestov97@gmail.com, maegor@gmail.com

В работе представлены результаты исследования воздействия интенсивного микроволнового излучения на высокомолекулярное органическое вещество. В качестве образцов, подвергшихся СВЧ обработке, использовались образцы целлюлозы. Данное исследование направлено на изучение условий и результатов пиролитической карбонизации высокомолекулярного вещества под действием СВЧ поля с целью получения высокоактивированных углематериалов. Проводится сравнение с традиционным термическим методом нагрева, а также с серийно выпускаемым высокопористым углеродным волокном Бусофит Т-1. Установлено, что СВЧ активацию можно проводить одноэтапно в среде CO_2, в отличие от классического термического метода. Проведенные исследования показали, что все активированные образцы имеют высокопористую аморфную структуру поверхности волокна, причем оптимальный размер мезопор (20-50 нм), приближенный к серийному образцу Бусофит Т-1 (10-70 нм), имеет СВЧ-обработанный образец, что важно для хороших адсорбентов. Кроме того, обнаружено образование многостенных углеродных нанотрубок в СВЧ активированном образце, также, как и в серийном образце «Бусофит». Активированный углеродный материал, содержащий нанотрубки, имеет заметно развитую мезо- и микропористость, что приводит к увеличению адсорбционной активности.

Ключевые слова: хлопковый пух; СВЧ; карбонизация; активация; электронная микроскопия; рентгенофазовый анализ; адсорбционная активность.

PECULIARITIES OF THE CARBONIZATION OF LINT COTTON SAMPLES USING MICROWAVE RADIATION

Irina Dyachkova[1)], Denis Zolotov[1)], Andrey Kumskov[1)],
Ivan Volchkov[1)], Valentin Berestov[2)], Egor Matveev[2)]
[1)]*FSRC «Crystallography and Photonics» RAS, 59 Leninsky Ave., 119333 Moscow, Russia,*
sig74@mail.ru, zolotovden1985@gmail.com, a.kumskov@gmail.com, volch2862@gmail.com
[2)]*Research Institute of Advanced Materials and Technologies, 53 Scherbakovskaya Str.,*
105187 Russia, Moscow, vberestov97@gmail.com, maegor@gmail.com

This paper presents the results of a study of the effect of intense microwave radiation on high-molecular-weight organic matter. Cellulose samples were used as microwave-treated samples. This study is aimed at studying the conditions and results of pyrolytic carbonization of high-molecular-weight substance under the action of microwave field in order to obtain highly activated carbon materials. A comparison is made with the traditional thermal method of heating, as well as with the commercially available highly porous carbon fiber Busofit T-1. It was found that UHF (Ultra High Frequency) activation can be carried out in a single stage in CO_2 medium, in contrast to the classical thermal method. Studies have shown that all activated samples have a highly porous amorphous fiber surface structure, with the optimal size of mesopores (20-50 nm), which is close to the serial sample "Busofit T-1" (10-70 nm), has the microwave-treated sample, which is important for good adsorbents. In addition, the formation of multiwalled carbon nanotubes in the microwave-activated sample, similar to the serial "Busofit", was found. The activated carbon material containing nanotubes has a markedly developed meso- and microporosity, which leads to an increase in adsorption activity.

Keywords: lint cotton; microwave; carbonization; activation; electron microscopy; X-ray phase analysis; adsorption activity.

Введение

Применение микроволнового пиролиза в производстве активированных углематериалов (АУМ) обладает рядом преимуществ, выразившихся в резком сокращении времени обработки прекурсоров [1], высокой энергоэффективности в сочетании с объёмным характером нагрева [2], увеличении размера пор на поверхности углематериала [3] и ряд других. Однако, наряду достоинствами применения микроволн для целей получения АУМ остаются нерешёнными некоторые задачи, связанные с практической реализацией микроволновой карбонизации высокомолекулярных органических соединений.

Основной целью настоящей работы является исследование синтеза недорогого и качественного АУМ из хлопкового пуха, который является отходом текстильного производства. Для этого использовались традиционный термический и СВЧ метод, с акцентом на влияние последнего режима нагрева на структуру и свойства конечного продукта в сравнении с традиционным методом (в том числе, образец углеволокнистого сорбента Бусофит Т-1, серийного производства).

Для определения и сравнения физико-химических свойств полученного разными способами АУМ использовались методы: электронная микроскопия (ЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА) и анализ адсорбционной активности.

Методика эксперимента

Исследовались образцы, полученные в ходе карбонизации (с последующей активацией) хлопкового пуха, представляющие собой отходы текстильного производства, термическим и СВЧ-методом, а также серийный образец Бусофит Т-1, представляющий собой активированную углеродную ткань. СВЧ-карбонизацию пропитанного 5% H_3PO_4 образца хлопкового пуха (СВЧ-К) проводили при скорости потока Ar 0.8 л/мин в течении 10 минут и в среде CO_2 также в течении 10 минут при СВЧ мощности ~500 Вт. Масса образца после карбонизации – 0.785 г. Процесс карбонизации с частичной активацией (СВЧ-А) проводили в два этапа: в среде CO_2 в течение 5 минут, а затем на воздухе в течение 120 секунд при СВЧ мощности ~500 Вт. Масса образца после активации – 0.308 г. Термическую карбонизацию пропитанного 5% H_3PO_4 образца хлопкового пуха (Т-К) проводили в потоке Ar 0.8 л/мин в течении 50 минут при нагреве от 20 до 900°C со скоростью 10°C/мин. Масса образца после карбонизации – 0.945 г. Последующую термическую активацию карбонизированного образца (Т-А) проводили в потоке CO_2 при 900°C, поток 0.8 л/мин в течении 40 мин. Масса образца после активации – 0.286 г.

Результаты и их обсуждение

ЭМ-исследования показали, что волокна СВЧ-А образца имеют поры размером 0.5-1.2 мкм. Некоторые фибриллы для СВЧ-А образца имеют мезопоры размером 20-50 нм и 30-200 нм для Т-А образца. Фибриллы образца Бусофит насыщены мезопорами размером 10-70 нм. В СВЧ-А и образце Бусофит обнаружены многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ). В образце Т-А, также как и в Т-К, отдельные фибриллы декорированы наночастицами кальция диаметром 100-200 нм.

Элементные составы волокон образцов СВЧ-А и Бусофит схожи и включают в себя углерод и кислород, за исключением присутствия в образце СВЧ-А фосфора, что является следствием пропитки его ортофосфорной кислотой. В образце Т-А преобладают углерод, фосфор, кальций, кремний и кислород.

На рис. 1а представлены дифрактограммы для всех трех исследуемых активированных образцов углеродных материалов. В образце СВЧ-А присутствуют пики: кальция, Graphite-2H, Calcium Hydrogen Phosphate. Также (рис. 1б) наблюдаются три пика, характерные для МУНТ [(002), (100) и (004)], причем самый сильный пик в области угла 26.3° в спектре графита соответствует дифракции

на плоскостях, образуемых его sp^2-углеродными слоями (графеновыми слоями). Надо отметить, что ассимметричный пик в районе 2θ=11.7°, характерный для углеродных аморфных структур, отсутствует, малоинтенсивные пики при углах 44° и 54° можно отнести к МУНТ – (100) и (004), соответственно. Образец СВЧ-А, согласно результатам рентгенофазового анализа, имеет повышенную степень аморфности графитоподобной фазы, относительно образцов Т-А и Бусофит, что может говорить о присутствии в структуре образца СВЧ-А МУНТ, т.к. они отличаются большей аморфностью, в сравнении с кристаллическими углеродом или графитом.

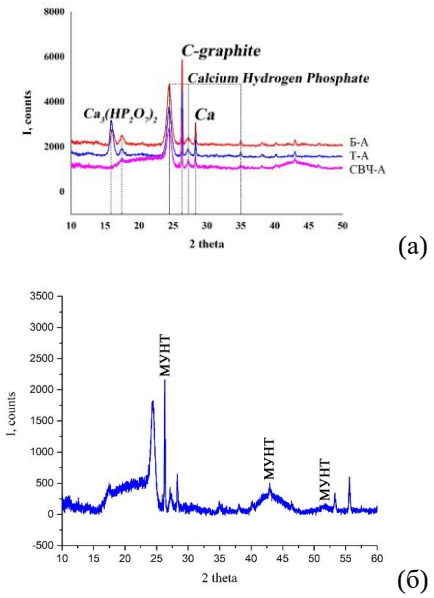


Рис. 1. Дифрактограммы активированных образцов: а – СВЧ-А, Т-А, Бусофит (Б-А) (разнесены по оси ординат); б – пики МУНТ для образца СВЧ-А

Для всех карбонизированных и активированных разными методами образцов в работе были определены значения адсорбционной активности по МС [4]. Адсорбционная активность СВЧ карбонизированного образца почти в 5 раз, чем у термически карбонизированного образца. При этом, на процесс СВЧ карбонизации затрачивалось в 2.5 раза меньше времени. Кроме того, при СВЧ обработке в течении 5 минут в среде CO_2 и в два этапа на воздухе по 1 минуте в областях более активного температурного воздействия появляются области глубокого черного цвета, характерные для активированных углей. Адсорбционная активность этих областей по МС составила 451.6 мг/г, что сопоставимо с активностью термически активированного образца (576.84 мг/г) и сорбента Бусофит Т-1 (300.44 мг/г).

Заключение

Установлено, что СВЧ метод с использованием H_3PO_4 в качестве активирующего агента хорошо подходит для получения АУМ из хлопкового пуха. Карбонизация всего объема образца хлопкового пуха (3 г), пропитанного H_3PO_4, происходит в течение 20 минут последовательно в два этапа в средах Ar и CO_2. СВЧ активацию можно проводить одноэтапно в среде CO_2, в отличие от классического термического метода, использующей два этапа (карбонизация+активация) со сменой газа Ar на CO_2. Это позволяет ускорить и удешевить процесс производства АУМ.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части электронных и рентгеновских исследований, в рамках задания Минобрнауки России FNER-2022-0002 в части получения образцов и исследования адсорбции.

Библиографические ссылки

1. Villota S., Lei H., Villota E., Qian M., Lavarias J., Taylan V. et al. Microwave-assisted activation of waste cocoa pod husk by H_3PO_4 and KOH—comparative insight into textural properties and pore development. *ACS Omega* 2019; 4(4): 7088-7095.
2. Villota E., Lei H., Qian M., Yang Z., Villota S., Yadavalli G. et al. Optimizing microwave-assisted pyrolysis of phosphoric acid-activated biomass: impact of concentration on heating rate and carbonization time. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2018; 6(1): 1318-1326.
3. Foo K.Y., Hameed B.H. Factors affecting the carbon yield and adsorption capability of the mangosteen peel activated carbon prepared by microwave assisted K_2CO_3 activation. *Chemical Engineering Journal* 2012; 180: 66-74.
4. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. Дата введения 1 января 1976 г.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ТИТАНЕ ПОСЛЕ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА

Д.В. Есипенко
Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, ya.alukard2014@yandex.by

В работе исследованы особенности структурно-фазовых превращений в титане, обработанном компрессионными плазменными потоками и подвергнутом высокотемпературному окислению в воздушной атмосфере при температуре 700 °С. Основной целью работы являлось повышение термической стабильности структурного состояния титана за счет его обработки импульсными потоками плотной компрессионной плазмой. Методом рентгеновской дифракции установлено формирование в приповерхностном слое титана оксида TiO_2 и промежуточного слоя твердого раствора α-Ti(O), объемная доля которого уменьшается после плазменного воздействия.

***Ключевые слова*:** компрессионные плазменные потоки; титан; отжиг; термическая стабильность; оксид титана.

STRUCTURE AND PHASE CHANGES IN TITANIUM AFTER PLASMA TREATMENT AND HIGH-TEMPERATURE OXIDATION

D.V. Esipenko
Belarusian State University,
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, ya.alukard2014@yandex.by

The paper studies the features of structural-phase transformations in titanium treated with compression plasma flows and subjected to high-temperature oxidation in an air atmosphere at a temperature of 700 °C. The main goal of the work was to increase the thermal stability of the structural state of titanium due to its treatment with pulsed flows of dense compression plasma. The X-ray diffraction method found the formation of TiO_2 oxide in the near-surface layer of titanium and an intermediate layer of the α-Ti(O) solid solution, the volume fraction of which decreases after plasma exposure.

***Keywords*:** compression plasma flows; titanium; annealing; thermal stability; titanium oxide.

Введение

Титан и его сплавы обладают высокой механической прочностью и повышенной коррозионной стойкостью в агрессивных средах. Особенно актуальным является вопрос повышения коррозионной стойкости титановых сплавов, используемых при изготовлении лопаток турбин электрогенераторов, работа которых осуществляется в среде горячего (свыше 600 °С) водяного пара. Окисление поверхности лопаток в процессе эксплуатации приводит к существенному снижению их срока службы. Таким образом, увеличение стабильности титановых сплавов в условиях высокотемпературного окисления является важной задачей. В настоящей работе предложено использовать воздействие импульсных высокоэнергетических плазменных потоков для модификации структурно-фазового состояния титана, способствующего повышению коррозионной стойкости. Основной целью данной работы являлось изучение влияния высокоэнергетического плазменного воздействия на кинетику высокотемпературного окисления титана.

Объект и методика эксперимента

В качестве объектов исследования использовались образцы технически чистого сплава титана марки ВТ1-0, которые подвергались воздействию компрессионных плазменных потоков (КПП). Плазменная

обработка осуществлялась в магнито-плазменном компрессоре компактной геометрии в остаточной атмосфере азота (давление в камере 400 Па) при напряжении на накопительной системе конденсаторов 4,0 кВ. Данный режим позволял достичь плотности поглощенной энергии 30 – 35 Дж/см^2, обеспечивающей плавление приповерхностного слоя титана. В последствии модифицированные образцы изотермически отжигались в муфельной печи в воздушной атмосфере при температуре 700 °С. Время отжига достигало 9 часов, охлаждение образцов осуществлялось вне печи.

Исследование фазового состава поверхностных слоев титана происходило с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Ultima IV Rigaku в геометрии параллельных пучков с использованием медного излучения (длина волны 0.154178 нм).

Результаты и их обсуждение

На поверхности образцов титана после высокотемпературного отжига формируется фаза оксида титана TiO_2, через которую происходит насыщение нижележащих слоев атомами кислорода. Согласно равновесной диаграмме состояния системы «титан-кислород» образование оксидной фазы TiO_2 начинается при концентрации кислорода около 33 ат. %, менее которой в системе преимущественно формируется твердый раствор кислорода на основе низкотемпературной фазы титана α-Ti(O).

Результаты фазового анализа, представленные на рисунке 1 и 2, свидетельствуют о росте оксида TiO_2 и твердого раствора α-Ti(O) уже после одного часа изотермического отжига при температуре 700 С. Естественно, при увеличении времени отжига до 9 часов приводит к увеличению глубины диффузионного слоя и, как следствие, увеличению объемных долей кислородсодержащих фаз.

О формировании твердого раствора α-Ti(O) свидетельствует асимметрия диф-

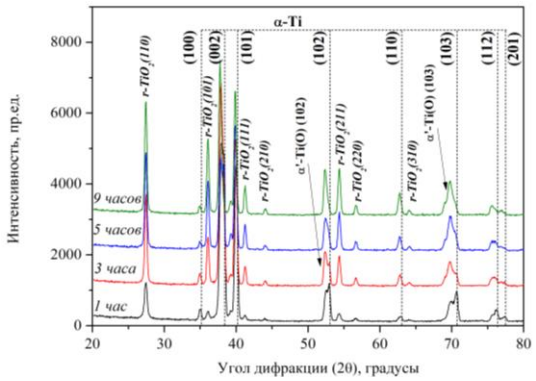


Рис. 1. Участки дифрактограмм титана после отжига на воздухе при температуре 700 °С

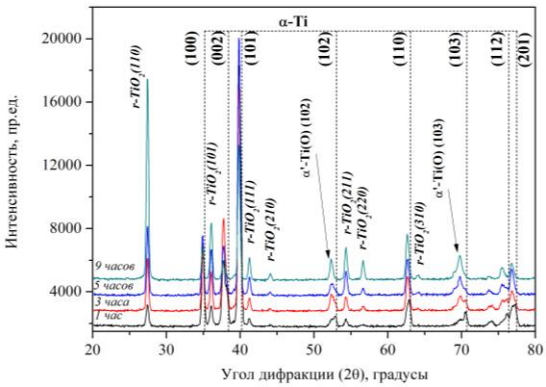


Рис. 2. Участки дифрактограмм титана, обработанного плазменным потоком, после отжига на воздухе при температуре 700 °С

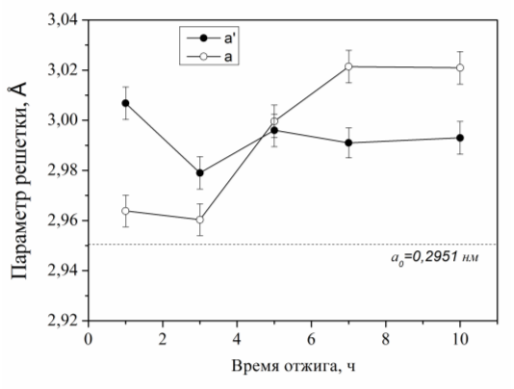
ракционных линий титана со стороны малых углов дифракции, которая наиболее явно проявляется на дифракционных линиях (002), (102), (103). Такой твердый раствор обладает гексагональной кристаллической структурой с увеличенными параметрами решетки из-за внедрения атомов кислорода в междоузельные позиции (рис. 3).

На начальном этапе отжига атомы кислорода проникают в кристаллическую решетку α-Ti, образуя твердый раствор α-Ti(O) с гексагональной решеткой, формирующийся по типу внедрения, так как атомный радиус кислорода (60 пм) меньше атомного радиуса титана (147 пм). Следствием этого является увеличение параметров решетки a′ и c′ твердого раствора α-Ti(O). Обнаружение фазы низкотемпературной фазы титана с параметрами решетки, близкими к эталонным значениям, связано с проникновением рент-

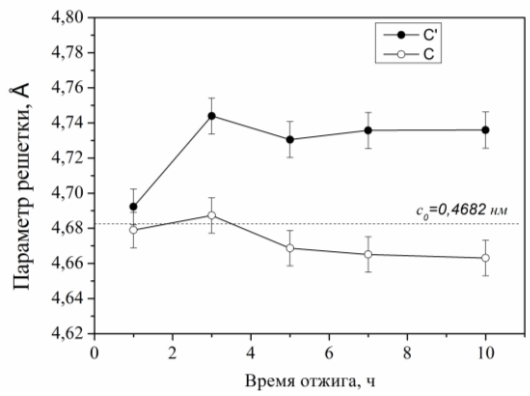
геновских лучей на глубину, превышающую толщину окисленного слоя.

Следует особо обратить внимание на увеличение интенсивности дифракционной линии твердого раствора с увеличением времени отжига. В силу того, что низкотемпературная фаза α-Ti и твердый раствор α-Ti(O) обладают одним и тем же типом элементарной ячейки, отношение интенсивностей соответствующих дифракционных линий может указывать на изменение их объемного соотношение в анализируемом слое. Из полученных дифрактограмм видно, что уже после трех часов отжига объемной содержание твердого раствора превосходит объемное содержание низкотемпературной фазы титана, которая представляет собой ту часть образца титана, в которой отсутствуют атомы кислорода. После 9 часов отжига дифракционная линия титана практически отсутствует и во всем анализируемом слое фиксируется исключительно твердый раствор α-Ti(O).

Помимо твердого раствора кислорода в титане методом рентгеновской дифракции обнаружено формирование оксида титана TiO_2 модификации рутил с тетрагональной кристаллической структурой. Рост оксида титана замечается после одного часа отжига и продолжается с последующим увеличением его объемного содержания.



(а)



(б)

Рис. 3. Параметры решетки титана и твердого раствора α-Ti(O) после отжига при температуре 700 °C

Заключение

В результате проведенных экспериментов показано, что высокотемпературное окисление титана в воздушной атмосфере при температуре 700 °C приводит к формированию поверхностного слоя оксида титана и промежуточного слоя твердого раствора α-Ti(O) с увеличенными параметрами решетки. Предварительное воздействие на титан компрессионными плазменными потоками приводит к снижению объемной доли твердого раствора по сравнению с оксидом титана TiO_2.

АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА Al-Cr-Fe-Co-Ni, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОННО-ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКОЙ

М.О. Ефимов[1)], В.Е. Громов[1)], Ю.Ф. Иванов[2)], Ю.А. Шлярова[1)], И.А. Панченко[1)]
[1)]*Сибирский государственный индустриальный университет,*
ул. Кирова 42, Новокузнецк 654007, Россия, moefimov@mail.ru, gromov@physics.sibsiu.ru, rubannikova96@mail.ru, i.r.i.ss@yandex.ru
[2)]*Институт сильноточной электроники СО РАН,*
пр. Академический 2/3, Томск 634055, Россия, yufi55@mail.ru

Используя технологию проволочно-дугового аддитивного производства, был изготовлен высокоэнтропийный сплав (ВЭС) неэквиатомного состава Al, Cr, Fe, Co, Ni. Методами современного физического материаловедения выполнен анализ механических и трибологических свойств поверхностного слоя ВЭС, сформированного в результате комплексного модифицирования, сочетающего напыление пленки (B+Cr) и облучение импульсным электронным пучком в среде аргона. Выявлен режим облучения (плотность энергии пучка электронов E_S = 20 Дж/см^2, длительность импульса – 200 мкс, число импульсов – 3 имп., частота – 0.3 с$^{-1}$), позволяющий повысить микротвердость (почти в 2 раза) и износостойкость (более чем в 5 раз), снизить коэффициент трения в 1.3 раза. Показано, что увеличение прочностных и трибологических свойств ВЭС обусловлено существенным (в 4.5 раза) снижением среднего размера зерна.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав; аддитивная технология; система «пленка/подложка»; электронно-ионно-плазменная обработка; элементный и фазовый состав; дефектная структура.

ANALYSIS OF CHANGES IN THE MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF THE SURFACE LAYER OF THE AL-CR-FE-CO-NI HIGH-ENTROPY ALLOY MODIFIED BY ELECTRON-ION-PLASMA TREATMENT

M.O. Efimov[1)], V.E. Gromov[1)], Yu.F. Ivanov[2)], Yu.A. Shlyarova[1)], I.A. Panchenko[1)]
[1)]*Siberian State Industrial University, 42 Kirova Str., 654007 Novokuznetsk, Russia, moefimov@mail.ru, gromov@physics.sibsiu.ru, rubanniko-va96@mail.ru, i.r.i.ss@yandex.ru*
[2)]*Institute of High-Current Electronics SB RAS,*
2/3 Akademicheskiy Ave., 634055 Tomsk, Russia, yufi55@mail.ru

Using the technology of wire-arc additive manufacturing, a high-entropy alloy (HEA) of non-equiatomic composition Al, Cr, Fe, Co, Ni was manufactured. The analysis of the elemental and phase composition, defective substructure, mechanical and tribological properties of the HEA surface layer, formed as a result of complex modification, combining the deposition of a film (B + Cr) and irradiation with a pulsed electron beam in an argon medium, was carried out using the methods of modern physical materials science. The irradiation regime was revealed (energy density of the electron beam ES = 20 J/cm^2, pulse duration - 200 μs, number of pulses - 3 pulses, frequency - 0.3 s^{-1}), which makes it possible to increase the microhardness (almost 2 times) and wear resistance (more than 5 times), reduce the coefficient of friction by 1.3 times. It is shown that an increase in the strength and tribological properties of HEA is due to a significant (4.5 times) decrease in the average grain size, the formation of particles of chromium and aluminum oxyborides, and the incorporation of boron atoms into the crystal lattice of HEA.

Keywords: high entropy alloy; additive technology; film/substrate system; electron-ion-plasma processing; elemental and phase composition; defect structure.

Введение

В последние два десятилетия внимание исследователей в области физического материаловедения привлечено к исследованию структуры, свойств, методов получения и стабильности так называемых вы-

сокоэнтропийных сплавов (ВЭС) [1, 2], содержащих не менее 5 основных элементов. Такой интерес обусловлен уникальными физико-механическими свойствами ВЭС (коррозионной и износостойкостью, жаро- и криопрочностью, особыми магнитными и электрическими свойствами и т.д.), что делает их перспективными для различных областей использования [3-5].

Присутствие нескольких составляющих элементов в составе ВЭС позволяет получать различные покрытия на их основе для использования в особых условиях. Оксидные, нитридные, боридные покрытия обладают превосходными механическими характеристиками, что значительно расширяет диапазон их применения [6, 7].

Целью работы является анализ механических и трибологических свойств поверхностного слоя ВЭС, сформированного в результате комплексного модифицирования, сочетающего напыление пленки (B+Cr) и облучение импульсным электронным пучком.

Материал и методика исследования

В качестве материала исследования использован высокоэнтропийный сплав элементного состава Al, Cr, Fe, Co, Ni, полученный с помощью технологии проволочно-дугового аддитивного производства. Обработка поверхностного слоя ВЭС проводилась следующим образом: (1) формировали систему «пленка/подложка» (напыляли пленку бора толщиной 0.5 мкм, поверх пленки бора напыляли пленку хрома толщиной 0.5 мкм), (2) облучали систему «пленка (B)+пленка (Cr) / (ВЭС) подложка» импульсным электронным пучком. Облучение системы «пленка/подложка» интенсивным импульсным электронным пучком осуществляли на установке «СОЛО» при следующих параметрах процесса: энергия ускоренных электронов 18 кэВ, плотность энергии пучка электронов (20-40) Дж/см^2, длительность импульса 200 мкс, количество импульсов 3, частота следования импульсов 0,3 с$^{-1}$, давление рабочего газа (аргон) 0,02 Па.

Твердость материала определяли по схеме Виккерса на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 0.5 Н. Исследование трибологических (коэффициент трения и параметр износа) характеристик материала осуществляли на трибометре Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester (TRIBOtechnic, Франция).

Результаты и их обсуждение

Облучение системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком приводит к существенному изменению механических и трибологических свойств ВЭС. Во-первых, существенно увеличивается микротвердость, достигая максимального значения после облучения системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком с плотностью энергии пучка электронов Es = 20 Дж/см^2 (рис. 1а).

Во-вторых, повышается износостойкость образцов и снижается коэффициент трения, достигая наилучших значений после облучения системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком с плотностью энергии пучка электронов 20 Дж/см^2 (рис. 1б, 1в)

Очевидно, что изменение механических и трибологических свойств сплава обусловлено преобразованием структуры поверхностного слоя образцов. При облучении системы «пленка/подложка» пучком электронов с плотностью энергии 20 Дж/см^2 поверхность образца фрагментируется сеткой микротрещин. Размер фрагментов изменяется в пределах от 40 мкм до 200 мкм при среднем размере 104 мкм. В объеме фрагментов выявляется зеренная структура. Средний размер зерен 2.7 мкм, что в 4.5 раза меньше среднего размера зерен ВЭС в исходном состоянии.

С увеличением плотности энергии пучка электронов средний размер зерен поверхностного слоя ВЭС возрастает и при E_S = 40 Дж/см^2 составляет 19 мкм.

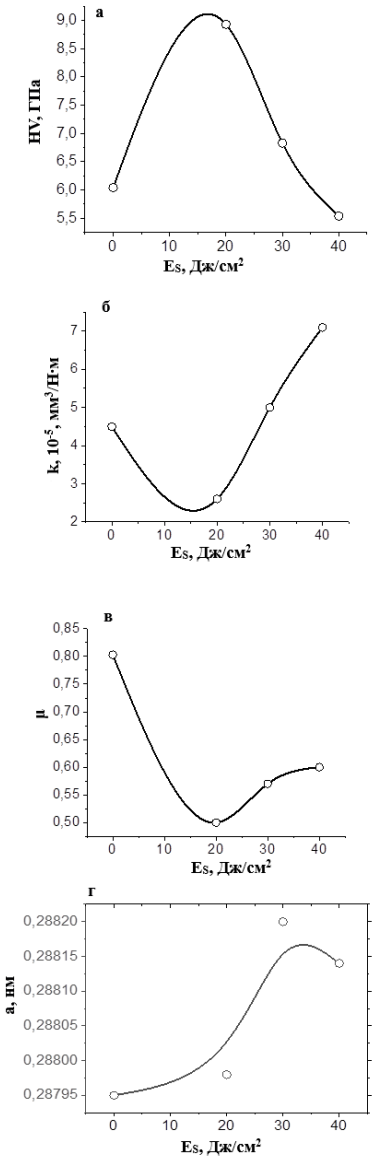


Рис. 1. Зависимость микротвердости (а), параметра износа (б), коэффициентра трения (в) и параметра кристаллической решетки (г) поверхностного слоя системы «пленка/подложка» от плотности энергии пучка электронов. Микротвердость ВЭС в исходном состоянии 4.7 ГПа. Параметр износа системы «пленка/подложка» перед облучением $14 \cdot 0^{-5}$ мм^3/Н*м, коэффициент трения 0.65

Очевидно, что многократное уменьшение среднего размера зерен поверхностного слоя ВЭС при E_S = 20 Дж/см^2 является одной из причин повышения прочностных свойств сплава (эффект Холла-Петча).

Заключение

Используя технологию проволочно-дугового аддитивного производства, изготовлены образцы высокоэнтропийного сплава элементного состава Al, Cr, Fe, Co, Ni. Осуществлена комплексная обработка поверхностного слоя образцов ВЭС, сочетающая формирование системы «пленка (Cr+B)/(ВЭС) подложка» и последующее облучение импульсным электронным пучком при различных (20-40 Дж/см^2) значениях плотности энергии пучка электронов. Выявлен режим облучения (20 Дж/см^2, 200 мкс, 3 имп., 0.3 с$^{-1}$), позволяющий существенно повысить микротвердость (почти в 2 раза) и износостойкость (более чем в 5 раз), снизить коэффициент трения в 1.3 раза.

Библиографические ссылки

1. George E.P., Curtin W.A., Tasan C.C. High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms. *Acta Materialia* 2020; 188: 435-474.
2. Осинцев К.А., Громов В.Е., Коновалов С.В., Иванов Ю.Ф., Панченко И.А. Высокоэнтропийные сплавы: структура, механические свойства, механизмы деформации и применение. *Изв. вузов. Черная металлургия* 2021; 64(4): 249-258.
3. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater.* 2017; 122: 448-511.
4. Zhang W., Liaw P.K., Zhang Y. Science and technology in high-entropy alloys. *Sci China Mater.* 2018; 61(1): 2-22.
5. Tsai M.-H., Yeh J.-W. High-Entropy Alloys: A Critical Review. *Mater. Res. Lett.* 2014; 2:3(3): 107-123.
6. Рогачев А.С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов. *Физика металлов и металловедение* 2020; 121(8): 807-841.
7. Погребняк А.Д., Багдасарян А.А., Якущенко И.В., Береснев В.М. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе. *Успехи химии* 2014; 83(11): 1027-1061.

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОГО СОСТОЯНИЯ НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СТАЛИ ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ МОЩНОГО ИМПУЛЬСНОГО ИОННОГО ПУЧКА

М.В. Жидков[1)], Е.В. Голосов[1)], Г.В. Потемкин[3)], М.Ю. Газизова[2)], С.К. Павлов[3)]
[1)]*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, пр. академика Семенова 1, Черноголовка 142432, Россия, zhidkov@icp.ac.ru, golosov@icp.ac.ru*
[2)]*Томский политехнический университет, ул. Ленина 2а, Томск 634050, Россия, ep.gvp@yandex.ru*
[3)]*Белгородский государственный национальный исследовательский университет, ул. Королева 2а, Белгород 308034, Россия, smolyakovamarina@bsu.edu.ru*

Методами растровой электронной микроскопии и EBSD – анализа исследовано влияние предварительной термомеханической обработки материала-мишени на структуру и фазовый состав модифицированного приповерхностного слоя после воздействия мощного импульсного ионного пучка. На примере стали 12Х18Н10Т показано, что размер зерна, доля высокоугловых границ зерен и соотношение фаз аустенит/феррит в модифицированном слое при одинаковых параметрах ионного облучения зависят от ее исходного структурно-фазового состояния.

Ключевые слова: нержавеющая сталь; мощный импульсный ионный пучок; структура.

INFLUENCE OF THE INITIAL STATE ON THE STRUCTURE OF THE SURFACE LAYER OF STEEL AFTER HIGH-POWER ION BEAM EXPLOSURE

M.V. Zhidkov[1)], E.V. Golosov[1)], G.V. Potemkin[2)], M.Yu. Gazizova[3)], S.K. Pavlov[2)]
[1)]*Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry, Russian Academy of Sciences, 1 Academician Semenov Ave., 142432 Chernogolovka, Russia, zhidkov@icp.ac.ru, golosov@icp.ac.ru*
[2)]*Tomsk Polytechnic University, 2a Lenina Str., 634050 Tomsk, Russia, ep.gvp@yandex.ru*
[3)]*Belgorod State National Research University, 2a Koroleva Str., 308034 Belgorod, Russia, smolyakovamarina@bsu.edu.ru*

The effect of preliminary thermomechanical processing of the AISI 321 steel on the structure and phase composition of the modified near–surface layer after exposure to a high-power pulsed ion beam was studied by scanning electron microscopy and EBSD. It was found that at the same irradiation parameters the grain size, the proportion of high-angle grain boundaries, and the austenite/ferrite phase ratio depend on the initial structural-phase state of the steel. For pre-deformed samples, the formation of a more equiaxed-recrystallized structure of the surface layer and an increase in the proportion of high-angle grain boundaries were observed. In case of pre-recrystallized samples a decrease in the average grain size and an increase in the content of low-angle boundaries were detected. It was shown that the heterogeneity of the structure of the material acquired after plastic deformation persists even after subsequent HPPIB processing.

Keywords: stainless steel; high-power pulsed ion beam; structure.

Введение

Хорошо известно, что мощный импульсный ионный пучок (МИИП), воздействуя на поверхность металлов и сплавов может приводить к существенному изменению ее структурно-фазового состояния. В частности, в ряде работ сообщалось об измельчении структуры поверхностного слоя, в том числе формировании ультрамелкозернистой равноосной структуры [1, 2] после воздействия МИИП. Несмотря на то, что обработка ионным пучком показала улучшение ряда эксплуатационных свойств материалов [3], закономерности

изменения структуры и фазового состава поверхностных слоев при таком воздействии остаются практически не изученными. В частности, не исследован вопрос о влиянии исходной структуры и фазового состава материала на структуру и фазовый состав поверхностного слоя после воздействия МИИП.

В данной работе мы рассматриваем этот вопрос на примере аустенитной нержавеющей стали.

Материал и методика

В качестве объекта исследований была выбрана аустенитная сталь 12Х18Н10Т. Для получения различных структурно-фазовых состояний, с отличающимися размером зерен, соотношениями фаз γ-Fe/α-Fe и долей высоко- и малоугловых границ зерен нами была проведена предварительная термомеханическая обработка (ТМО) образцов стали по режимам, указанным в таблице 1.

Таблица 1. Исходные состояния стали, использованные в эксперименте

Образец, №	ТМО
1	Пластическая деформация, ε=1, T=25°C
2	Пластическая деформация, ε =1, T=400°C
3	Отжиг, T=1050°C

где ε – степень деформации, Т – температура обработки

Из полученных продольной прокаткой прутков стали на электроискровом станке (Sodick) вырезались образцы – мишени размером 10х10 мм (образец № 1 и № 2). Поскольку для продольной прокатки характерна неоднородность деформации по сечению прутка, структуру стали исследовали в трех областях образца: центр, половина радиуса (0.5 R) и периферия (рис. 1).

Облучение образцов МИИП проводили на ускорителе ТЕМП (поток ионов C^{n+} с энергией однозарядных ионов 250 кэВ, длительность импульса ~ 100 нс, расчетная плотность тока в импульсе 150 - 200 А/см^2). Образцы 1-3 обрабатывали 10 импульсами при плотности энергии одиночного импульса (F = 3 Дж/см^2). Плотность мощности одиночного импульса составляла ~ $3\cdot10^7$ Вт/см^2. Область равномерной обработки в таком режиме составляла порядка 4 см^2.

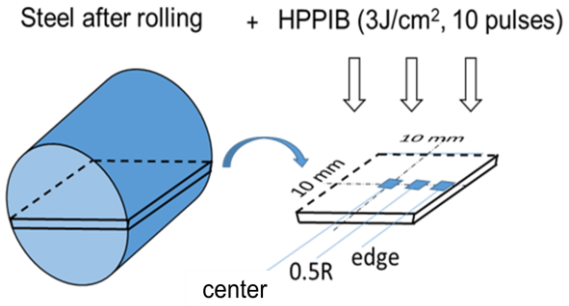


Рис. 1. Схема вырезки образцов стали для последующей обработки МИИП

Изменения структуры поверхности образцов до и после обработки МИИП исследовали методом растровой электронной микроскопии (микроскопы FEI Quanta 600, FEI Nova Nanosem 450) с применением метода дифракции отраженных электронов (EBSD – анализ).

Результаты и их обсуждение

Согласно данным микроскопии, ТМО образцов по режимам 1 и 2 приводит к измельчению структуры стали 12Х18Н10Т с формированием деформированной неоднородной субмикрокристаллической структуры. В результате холодной пластической деформации образец № 1 переходит в двухфазное состояние с долей α-Fe порядка 50%. Фазовый состав образца № 2 не изменяется.

Последующая обработка МИИП существенным образом изменяет структуру поверхностного слоя обоих образцов. В частности, происходит увеличение среднего размера зерна (рис. 2а) и увеличение доли высокоугловых границ зерен (рис. 2б). При этом неоднородность структуры материала по сечению образца (центр-край), приобретенная после пластической деформации, сохраняется и после последующей обработки МИИП. Доля α-Fe для образца № 1 значительно снижается, образец № 2 остается однофазным (γ-Fe).

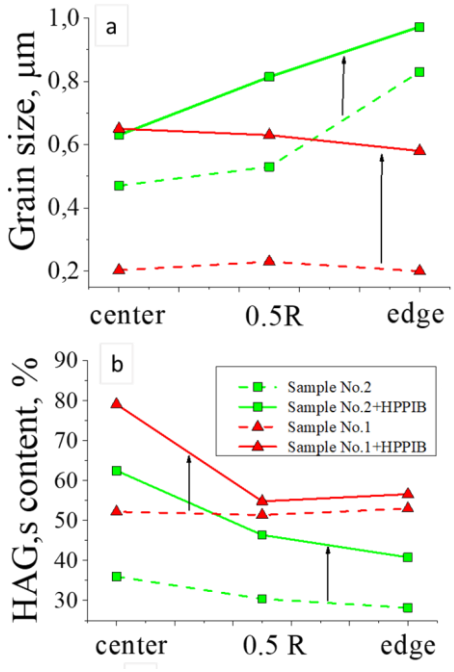


Рис. 2. Средний размер зерна (a) и доля ВУГ зерен (b) для образцов № 1 и № 2 до и после обработки МИИП (3 Дж/см^2, 10 импульсов)

Если образец перед обработкой МИИП уже обладал рекристаллизованной структурой, воздействие МИИП не приводит к формированию ультрамелкозернистой структуры (образец № 3). Оценка разброса ориентации зерна (grain orientation spread или GOS) [4] показала существенное уменьшение этого параметра для образцов № 1 и № 2 и более чем двукратный рост для образца № 3 (рисунок 3) после воздействия МИИП.

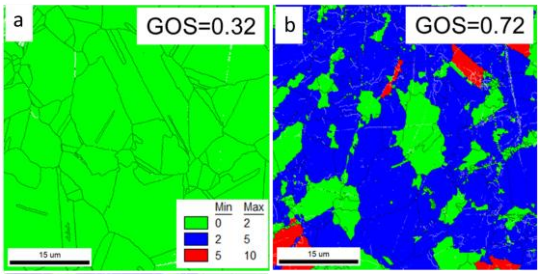


Рис. 3. Карты разброса ориентации зерен (GOS) для образца №3 до (a) и после (b) обработки МИИП (3Дж/см^2, 10 импульсов)

Данные EBSD – анализа подтверждаются измерением микротвердости. Микротвердость приповерхностных слоев образцов № 1 и № 2 после воздействия МИИП снижается, а для № 3 наблюдается ее увеличение.

Заключение

Структура и фазовый состав модифицированного поверхностного слоя стали 12Х18Н10Т после обработки МИИП (3Дж/см^2, 10 импульсов) существенно зависит от ее структуры и фазового состава до поверхностной обработки. Для предварительно-деформированных образцов наблюдается формирование более равноосной рекристаллизованной структуры поверхностного слоя, увеличение доли высокоугловых границ зерен и уменьшение микротвердости. Для предварительно-рекристаллизованных образцов, напротив, наблюдается уменьшение среднего размера зерна, увеличение доли малоугловых границ и микротвердости. Неоднородность структуры исходных образцов сохраняется после воздействия МИИП.

Библиографические ссылки

1. Wang X., Lei M. K., Zhang J. S., Surface modification of 316L stainless steel with high-intensity pulsed ion beams. *Surface & Coatings Technology* 2007; (201): 5884-90.
2. A. E. Ligachev, Yu. R. Kolobov, M. V. Zhidkov, E. V. Golosov, G. V. Potemkin & G. E. Remnev Pulsed ion beam induced changes in a submicrocrystalline structure of the near surface layers of austenite steel. *Inorganic Materials: Applied Research* 2016; (7): 325-29.
3. Korotaev A.D., Tyumentsev A.N., Pinzhin Yu.P., Remnev G.E. Features of the morphology, defect substructure, and phase composition of metal and alloy surfaces upon high-power ion beam irradiation. *Surface & Coatings Technology* 2004; (185): 38-49.
4. Brewer L.N., Field D.P., Merriman C.C. (2009) In: Kumar M, Adams BL, Field DP, Schwartz AJ (eds) Electron backscatter diffraction in materials science. Springer: New York; 2009, p 251.

ОБЛУЧЕНИЕ АТОМАРНЫМ КИСЛОРОДОМ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ СОЗДАНИЯ АНТИБЛИКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

М.Н. Жукова[1)], О.В. Мильчанин[1)], Л.С. Новиков[2)], В.Н. Черник[2)]
[1)]*Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем имени Севченко, ул. Курчатова 7, Минск 220045, Беларусь,*
Maryliss.lab@gmail.com, milchanin@bsu.by
[2)]*НИИ ядерной физики имени Д.В. Скобельцына МГУ, Москва 119991, Россия*

Композитные материалы на основе эпоксидной смолы с добавлением наноматериалов подвергались воздействию кислородной плазмы. Таким образом, получена модель нахождения объекта, покрытого слоем защиты от ЭМИ излучений в околоземном космическом пространстве. Результаты могут быть использованы для улучшения антибликовых поглощающих покрытий спутников и электроники, используемой на космических аппаратах, так и наземных применений.

Эффективный поток кислорода воздействовавшей на образцы соответствует $3 \cdot 10^{21}$ атом(ион)/см^2 – что равняется 10 годам эксплуатации космического аппарата в околоземном космическом пространстве. Ускоренные испытания позволяют работать с экспериментальными образцами экономя затраты времени и средств при разработке покрытий.

Ключевые слова: эпоксидная смола; графен; углеродные нанотрубки; кислородная плазма.

ATOMIC OXYGEN IRRADIATION OF POLYMER COMPOSITES BASED ON CARBON NANOSTRUCTURES FOR CREATING ANTI-REFLECTIVE COATINGS

Mary Jhukava[1)], O.V. Milchanin[1)], L.S. Novikov[2)], V.N. Chernik[2)]
[1)]*Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University, 7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus,*
Maryliss.lab@gmail.com, milchanin@bsu.by
[2)]*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, 119991 Moscow, Russia*

Composite materials based on epoxy resin with the addition of nanomaterials were exposed to oxygen plasma. Thus, a model of finding an object coated with an EMI shielding layer in the near-Earth space was obtained. The results can be used to improve anti-reflective coatings on satellites and electronics used on spacecraft, as well as for ground-based applications.

The effective oxygen flux on the samples corresponds to $3 \cdot 10^{21}$ atom(ion)/cm^2 - equivalent to 10 years of spacecraft operation in near-Earth space. The accelerated tests enable experimental specimens to be handled in a time- and cost-efficient way when developing coatings.

Keywords: epoxy; graphene; carbon nanotubes; oxygen plasma.

Введение

С развитие программ долговременных орбитальных космических полетов все большее внимание уделяется проблеме стойкости наружных поверхностей космических аппаратов к воздействию факторов космического пространства. Особое место занимают полеты на низких околоземных орбитах (200-600 км), на которых функционирует МКС и многие другие космические аппараты. На этих высотах наибольшие повреждения многих функциональных материалов связаны с набегающим потоком атомарного кислорода (АК) [1]. Как показали результаты предыдущих исследований, низкую стойкость к воздействию кислородной плазмы проявляют полимерные и углеродсодержащие материалы. Под действием АК ухудшаются многие функциональные характеристи-

ки материалов, такие, как коэффициенты отражения солнечного излучения, коэффициенты черноты, коэффициенты отражения микроволнового излучения и электропроводности. Для исследования стойкости подобных материалов проводят наземные лабораторные ускоренные испытания в потоках кислородной плазмы [2].

Методика эксперимента

В данной работе представлены результаты экспериментальных образцов для ИК области. Измерения проводились в промежутке 2.5 – 25 мкм на установке Фурье-спектрофотометра с использованием приставки отражения.

Изготовлены образцы композитных материалов на основе эпоксидной полимерной матрицы ЭД-20 с добавлением графена и многостенных углеродных наноторубок (МУНТ) серии «Таунит-М» и «Таунит-МД» производства компании ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов, Россия) (рис. 1). Концентрация наполнителя составляла 1 вес. %.

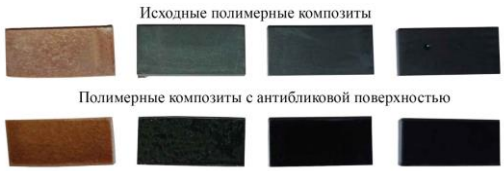


Рис. 1. Композитные материалы до и после облучения кислородной плазмой

Облучение в кислородной плазме происходило с использованием разработанного в лаборатории Элионики прямопоточного источника ионов, предназначенного для получения интенсивного пучка ионов с постоянной геометрией. Работоспособность источника сохраняется в диапазоне давлений атмосферного воздуха от 1 до 6 10^{-5} Па, что согласно соответствует слою ионосферы от 80 до 210 км. Диапазон давлений был ограничен возможностями конвенциональной вакуумной системы, однако во всей области ударной ионизации зависимость тока от давления была близка к линейной.

Компонентами пучка являются атомы, молекулы и ионы кислорода с преобладанием атомарных ионов. Энергия ионов в потоке преимущественно заключена в диапазоне 20 – 40 эВ.

Результаты и их обсуждение

В результате облучения внешний вид поверхности композитов сильно изменяется, особенно для образцов с наполнителями. Изначально образцы имеют неоднородную шершавую поверхность, но после обработки, как видно на рисунке 1, облученная поверхность как чистой эпоксидной смолы, так и образцов с наполнителями становится более темной и матовой, и их характеристики поглощения значительно улучшаются (рис. 2) [3].

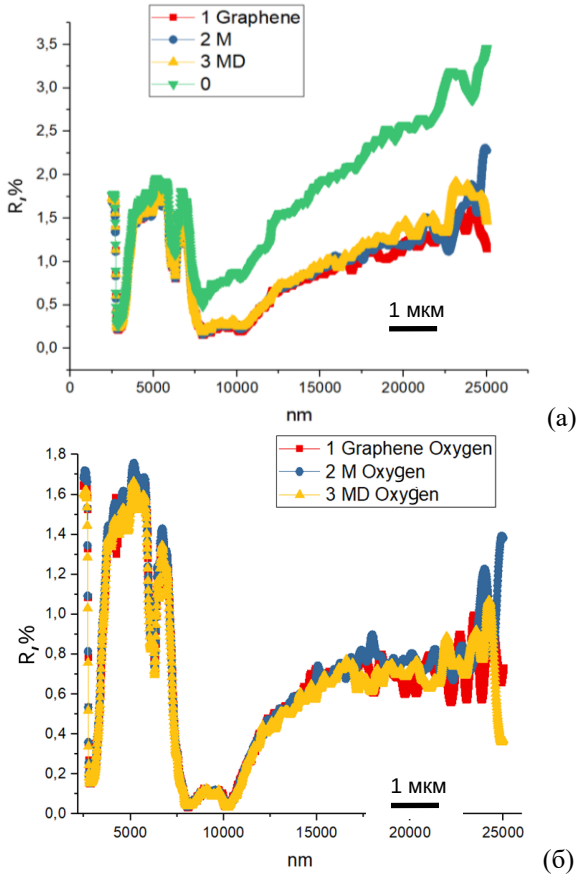


Рис. 2. Измерения спектра в ИК области – 2,5 – 25 мкм: а – исходные образцы; б – образцы после обработки кислородной плазмой

Коэффициент зеркального отражения становиться значительно меньше во всей области исследования по сравнению с исходными образцами. Также можно заме-

тить, что кривые до и после обработки кислородной плазмой остаются идентичными по своей форме.

Следует отметить, что облученная поверхность образцов с наполнителями характеризуется равномерным «бархатистым» рельефом. Снимки сканирующей электронной микроскопии представлены на рисунке 3. В случае образцов с углеродными нанотрубками возможен эффект их «распушения» - массив УНТ веерообразно раскрывается на концах из-за частично разрушенных трубок, что может наблюдаться на снимках (рис. 3, справа) [4]. Плазменная обработка приводит к растравливанию верхнего слоя полимера и формированию развитого эрозионного микрорельефа, ориентированного навстречу потоку кислородной плазмы.

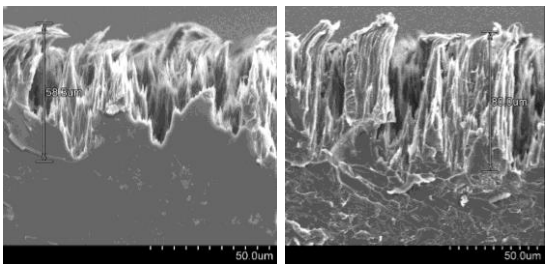


Рис. 3. СЭМ-изображения образцов № 1 - слева и № 2 - справа после обработки в кислородной плазме

В данном случае мы имеем очень нестабильное состояние образцов после обработки кислородной плазмой. Разрушенные и «распушенные» нанотрубки на поверхности осыпаются вне зависимости от внешних воздействий. Над образцами не проводилось никаких манипуляций, они хранились в индивидуальных герметичных упаковках, без воздействия света и температуры. При этом со временем поверхность начала деградировать и иметь «полинявший вид». Повторные измерения показали, что значительных изменений не произошло и их характеристики отражения стабильны.

Облучение в кислородной плазме с флюенсом 30×10^{20} см$^{-2}$ приводит к уменьшению зеркального отражения чистой эпоксидной смолы и для образцов с наполнителями графен, «Таунит М», «Таунит МД» соответственно. Анализ полученных данных показывает, что введение углеродных наполнителей в композит на основе эпоксидной смолы приводит к снижению коэффициента зеркального отражения примерно в 2 раза.

Заключение

Таким образом, введение в эпоксидную смолу углеродных наполнителей с последующим облучением в кислородной плазме с флюенсом 30×10^{20} см$^{-2}$ приводит к уменьшению коэффициентов отражения более чем на порядок. Эффект регистрируется для всех образцов с наполнителями: коэффициент зеркального отражения уменьшается в 2 раза во всей исследуемой области, по сравнению с необлученной эпоксидной смолой без наполнителя. Показатели говорят о перспективности применения данных композитных материалов в качестве антибликовых поглощающих покрытий в оптических и оптоэлектронных системах как космических аппаратов, так и наземных применений.

Библиографические ссылки

1. Jiang H., Li T., Chai L., Liu X., Zhai R., Zhao X. *Protection Mater. Struct. Space Environ*. 2017: 303.
2. Серенко О.А., Андропова У.С., Сапожников Д.А., Бузин М.И., Тебенева Н.А., Черник В.Н., Новиков Л.С., Воронина Е.Н., Кононенко А.В. *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2020; (3): 71.
3. Парфимович И.Д., Комаров Ф.Ф., Власукова Л.А., Пархоменко И.Н., Новиков Л.С., Черник В.Н., Жигулин Д.В. Воздействие потоков кислородной плазмы на полимерные нанокомпозиты с углеродными наполнителями. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* 2023; (1): 31-36.
4. Kosynkin D.V., Higginbotham A.L., Sinitskii A., Lomeda J.R., Dimiev A., Price B.K., Tour J.M. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature* 2009; 458: 872–-77.

ИЗУЧЕНИЕ СЕГРЕГАЦИИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ CoCrFeNi И CoCrFeMnNi ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ГЕЛИЕМ

И.А. Иванов[1)], В.В. Углов[2)], А.Е. Рыскулов[1)], Б.С. Аманжулов[1), 3)],
А.Е. Курахмедов[1)], Е.О. Унгарбаев[1), 3)]
[1)]*Институт ядерной физики, ул. Ибрагимова 1, Алматы 050032, Казахстан,*
igor.ivanov.inp@gmail.com, ryskulov_nbd@mail.ru, kurahmedov.alisher@gmail.com,
amanzhulov_bs_1@enu.kz, ye1.7ung@gmail.com
[2)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь; uglov@bsu.by
[3)]*Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева,*
ул. Сатпаева 2, Астана 010008, Казахстан

В данной работе был проведен элементный анализ сплавов CoCrFeNi и CoCrFeMnNi методом Резерфордовского обратного рассеяния (RBS) на пучке ионов $^{14}N^{2+}$ с энергией 14 МэВ. CoCrFeNi и CoCrFeMnNi являются высокоэтропийными сплавами (ВЭС) с околоэквиатомными концентрациями элементов с равномерным распределением элементов по глубине. При облучении ионами гелия He^{2+} с энергией 40 кэВ с флюенсами 5×10^{16} см$^{-2}$ и 2×10^{17} см$^{-2}$ изменения концентраций минимальны, благодаря уменьшению потока дефектов к местам поглощения. CoCrFeNi и CoCrFeMnNi обладают значительной устойчивостью к радиационной сегрегации.

Ключевые слова: Резерфордовское обратное рассеяние; высокоэнтропийные сплавы; радиационная сегрегация; элементный анализ.

STUDY OF SEGREGATION IN CoCrFeNi AND CoCrFeMnNi HIGH-ENTROPY ALLOYS

I.A. Ivanov[1)], V.V. Uglov[2)], A.E. Ryskulov[1)], B.S. Amanzhulov[1), 3)],
A.E. Kurakhmedov[1)], Ye.O. Ungarbayev[1), 3)]
[1)]*Institute of Nuclear Physics, 1 Ibragimov Str., 050032 Almaty, Kazakhstan,*
igor.ivanov.inp@gmail.com, ryskulov_nbd@mail.ru, kurahmedov.alisher@gmail.com,
amanzhulov_bs_1@enu.kz, ye1.7ung@gmail.com
[2)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave, 220030 Minsk, Belarus, uglov@bsu.by*
[3)]*L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2 Satpayev Str., 010008 Astana, Kazakhstan*

The elemental analysis of CoCrFeNi and CoCrFeMnNi alloys was conducted using Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) on the beam of 14 MeV $^{14}N^{2+}$ ions. CoCrFeNi and CoCrFeMnNi are high-entropy alloys (MEAs) with near-equiatomic composition and uniform distribution of elements by depth. When CoCrFeNi and CoCrFeMnNi were irradiated with He^{2+} with energy 40 keV with fluences 5×10^{16} cm^{-2} and 2×10^{17} cm^{-2}, concentration changes were minimal due to a decrease in the flux of defects to sinks. CoCrFeNi and CoCrFeMnNi have significant resistance to radiation-induced segregation.

Keywords: Rutherford Backscattering Spectroscopy; high-entropy alloys; radiation-induced segregation; elemental analysis.

Введение

Конструкционные материалы для реакторов четвертого поколения должны выдерживать повреждающие дозы радиации около 100 сна (смещений-на-атом) и температуры в 500-800°C при работе до 60 лет [1, 2]. По сравнению с обычными конструкционными материалами реакторов, такими как аустенитные стали, высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) NiCoFeCr, NiCoFeCrMn более стойки к радиационной сегрегации [3], образованию вторичных фаз [4], пустотному распуханию [5] при облучении гелием и тяжелыми ионами, обладают высокой коррозионной стойкостью [4, 6].

CoCrFeMnNi является ВЭС со структурой ГЦК, так как ВЭС это сплавы из пяти и более металлов, с околоэквиатомными концентрациями главных элементов не менее 5-35 ат. % [7]. Также ВЭС – сплавы с конфигурационной энтропией $\Delta S_{конф} \geq 1.5R$, а для среднеэнтропийных сплавов (СЭС) $1.0 \leq \Delta S_{конф} \leq 1.5R$ [8], поэтому CoCrFeNi считается ГЦК СЭС. Радиационная устойчивость ВЭС значительно зависит не только от сложности состава, но и от составляющих элементов.

Цель данной работы – анализ состава и распределения элементов в сплавах CoCrFeNi и CoCrFeMnNi с помощью Резерфордовского обратного рассеяния для изучения влияния облучения гелием на сегрегацию элементов в данных ВЭС.

Материалы и методы

Образцы сплавов были изготовлены в Пекинском Технологическом Институте. Порошки чистых металлов Ni, Co, Fe, Cr, Mn (чистота до 99.97%) прошли дуговую плавку в высокочистой атмосфере аргона и отливались в слитки в медных кюветах. Далее был произведен отжиг при температуре 1150°C в течение 24 ч. Полученные образцы подверглись холодной прокатке до уменьшения толщины слитков на 85%, и прошли отжиг при 1150°C в течение 72 ч.

Облучение CoCrFeNi и CoCrFeMnNi производилось на циклотроне ДЦ-60 (Астана, Казахстан) ионами He^{2+} с энергией 40 кэВ с флюенсами 5×10^{16} $см^{-2}$ и 2×10^{17} $см^{-2}$. Состав и распределение элементов по глубине сплавов были изучены на циклотроне ДЦ-60 методом RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) на коллимированном пучке ионов $^{14}N^{2+}$ с энергией 14 МэВ. Обратно рассеянные ионы регистрировались полупроводниковым поверхностно-барьерным Au-Si детектором с площадью 50 $мм^2$, разрешением энергии детектора ≈11 кэВ. Данные RBS были обработаны в программе RUMP [9]. Относительная погрешность элементных концентраций сплавов составляла менее 6% и была рассчитана из экспериментальных данных.

Результаты и их обсуждение

Таблица 1 показывает, что элементные составы сплавов CoCrFeNi и CoCrFeMnNi являются близкими к эквиатомным до и после облучения – около 25 и 20 ат. %, соответственно.

Таблица 1. Элементный состав, полученный методом RBS, для исходных и облученных сплавов CoCrFeNi и CoCrFeMnNi

Сплав	Концентрация элементов, ат. %				
	Ni	Co	Fe	Cr	Mn
CoCrFeNi (исходный)	17.9	28.9	26.2	26	–
CoCrFeNi (He^{2+}, 5×10^{16} $см^{-2}$)	19.8	27.5	27.7	25	–
CoCrFeNi (He^{2+}, 2×10^{17} $см^{-2}$)	18.5	31	25	25.5	–
CoCrFeMnNi (исходный)	17.9	22.3	17.9	20	21.9
CoCrFeMnNi (He^{2+}, 5×10^{16} $см^{-2}$)	19.6	18.8	18.3	21.3	22
CoCrFeMnNi (He^{2+}, 2×10^{17} $см^{-2}$)	21	19.7	20.6	18.4	20.3

Небольшие отклонения от эквиатомных концентраций, вероятно, связаны с близкими массами элементов и погрешностями экспериментальных измерений.

Соответствие экспериментальных и теоретических результатов RBS в RUMP, которые показаны на рис. 1-6 черной и красной линией соответственно, указывает на равномерное распределение элементов по глубине до и после облучения, с соответствующими концентрациями данными в табл. 1.

Относительно малый рост Ni/Co/Fe по сравнению с сегрегацией при облучении никелем, вероятно, связан с искажением решеток ВЭС CoCrFeNi и CoCrFeMnNi, что приводит к улучшенной рекомбинации вакансий/междоузлий и уменьшению потока дефектов к местам поглощения [3, 4]. Рост концентраций Ni/Fe также, вероятно, связан с ростом количества дислокаций, что увеличивает количество мест поглощения дефектов [10].

CoCrFeNi и CoCrFeMnNi являются

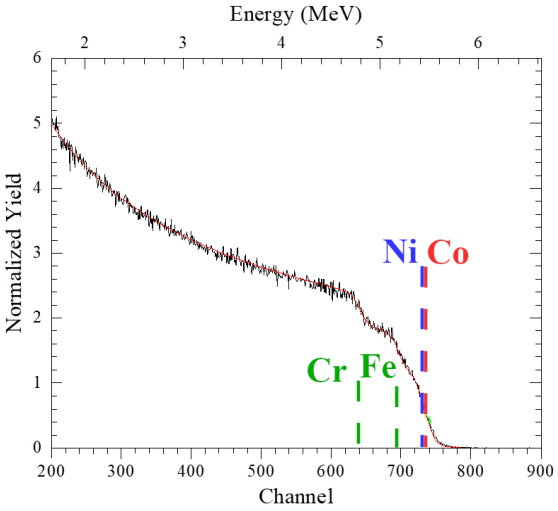


Рис. 1. Спектр RBS исходного сплава CoCrFeNi

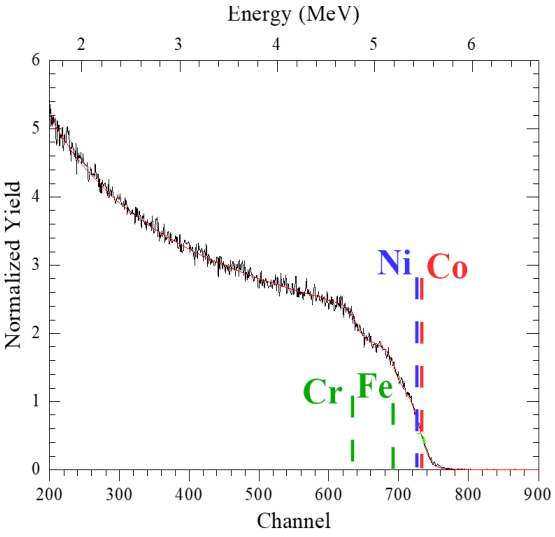


Рис. 2. Спектр RBS сплава CoCrFeNi облученного флюенсом 5×10^{16} см$^{-2}$

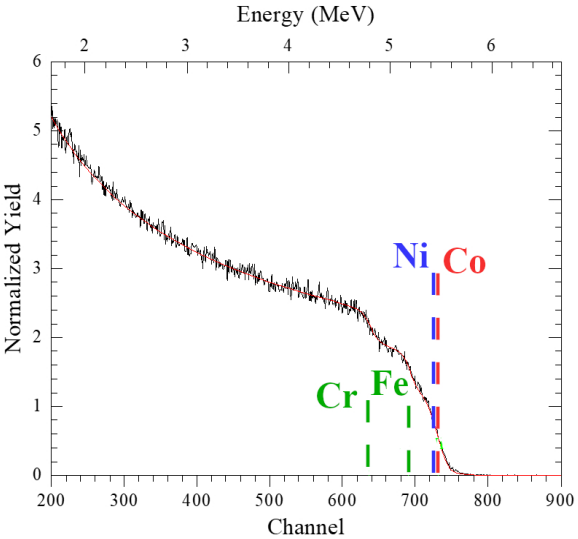


Рис. 3. Спектр RBS сплава CoCrFeNi облученного флюенсом 2×10^{17} см$^{-2}$

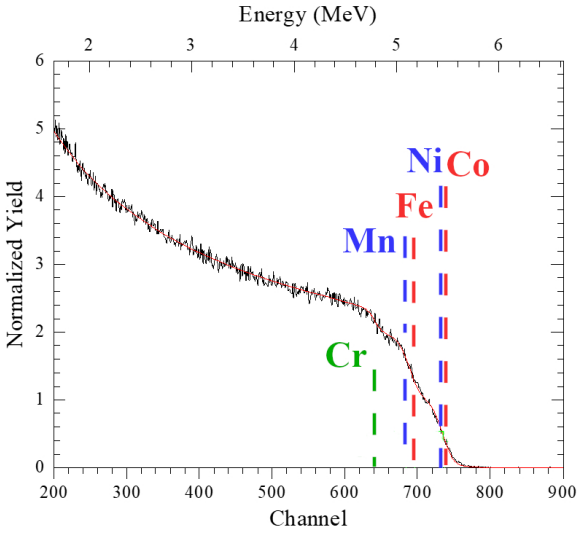


Рис. 4. Спектр RBS исходного сплава CoCrFeMnNi

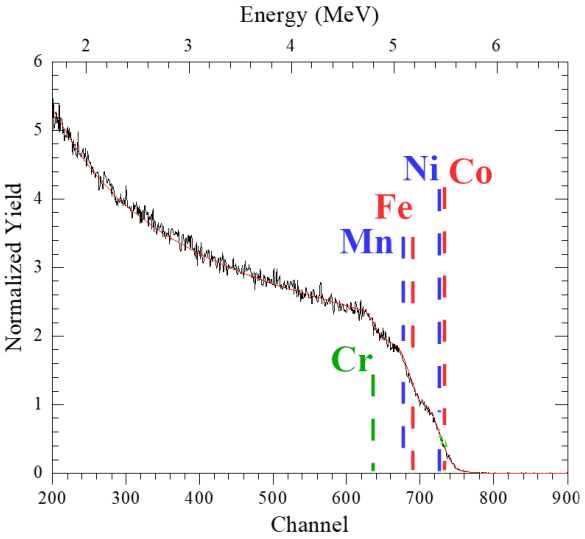


Рис. 5. Спектр RBS сплава CoCrFeMnNi облученного флюенсом 5×10^{16} см$^{-2}$

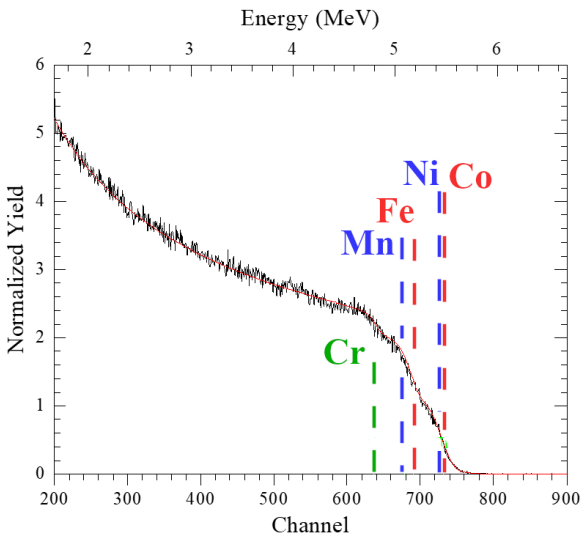


Рис. 6. Спектр RBS сплава CoCrFeMnNi облученного флюенсом 2×10^{17} см$^{-2}$

средне- и высокоэнтропийными сплавами с высокой устойчивостью к радиационной сегрегации.

Заключение

Методом RBS было подтверждено, что в высокоэнтропийных сплавах CoCrFeNi и CoCrFeMnNi околоэквиатомный состав и сохраняется равномерное распределение элементов по глубине при облучении. Таким образом, CoCrFeNi и CoCrFeMnNi являются перспективными кандидатами в качестве конструкционных материалов устойчивых к радиационным повреждениям.

Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (ИРН AP14872199).

Библиографические ссылки

1. Воеводин В.Н. Конструкционные материалы ядерной энергетики – вызов 21 века. *Вопросы атомной науки и техники.* 2007; (2):10–22.
2. Zinkle S.J., Tanigawa H., Wirth B.D. Radiation and Thermomechanical Degradation Effects in Reactor Structural Alloys. B: Structural Alloys for Nuclear Energy Applications. Elsevier; 2019: 163–210. Доступно на: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123970466000058
3. Lu C, Yang T, Jin K, Gao N, Xiu P, Zhang Y, и др. Radiation-induced segregation on defect clusters in single-phase concentrated solid-solution alloys. *Acta Materialia*. 2017; 127: 98-107.
4. Zhang Z, Armstrong DEJ, Grant PS. The effects of irradiation on CrMnFeCoNi high-entropy alloy and its derivatives. *Progress in Materials Science*. 2022; 123: 100807.
5. Huang SS, Guan HQ, Zhong ZH, Miyamoto M, Xu Q. Effect of He on the irradiation resistance of equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Journal of Nuclear Materials*. 2022; 561: 153525.
6. Kukshal V, Patnaik A, Bhat IK. Effect of Mn on corrosion and thermal behaviour of AlCr 1.5 CuFeNi 2 Mn x high-entropy alloys. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng*. 2018; 377: 012023.
7. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., и др. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Adv Eng Mater.* 2004; 6(5): 299-303.
8. Gao M.C., Yeh J.W., Liaw P.K., Zhang Y., редакторы. High-Entropy Alloys [Интернет]. Cham: Springer International Publishing; 2016 [цитируется по 23 май 2023 г.]. Доступно на: http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-27013-5
9. Doolittle L.R. Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 1985; 9(3): 344-51.
10. Barr CM, Nathaniel JE, Unocic KA, Liu J, Zhang Y, Wang Y, и др. Exploring radiation induced segregation mechanisms at grain boundaries in equiatomic CoCrFeNiMn high entropy alloy under heavy ion irradiation. *Scripta Materialia*. 2018; 156: 80-4.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ПОСЛЕ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

Я.А. Ковалёва
Государственное научное учреждение «Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси», ул. Кирова 32А, Гомель 246050, Беларусь, yara.kov@tut.by

Облучение CO_2-лазером политетрафторэтилена (ПТФЭ, фторопласт-4) – уникальный процесс, который не наблюдается ни у одного известного в мире полимера. Несущее за собой явление: образование «короны» в кратере абляции, является эффектом аномально быстрого и избирательного разложения ПТФЭ с выделением волокнистых частиц. Однако возникает вопрос: влияет ли данное облучение, которое при производстве волокнисто-пористого материала «Грифтекс» является длительным (сутки и более), на структуру и свойства начального фторопласта? В данной работе исследованы некоторые физико-механические свойства облученного ПТФЭ (модуль Юнга на сжатие и растяжение, плотность, твердость, износ и интенсивность изнашивания) и приведено сравнение с необлученным ПТФЭ.

Ключевые слова: политетрафторэтилен; фторопласт-4; лазерная абляция; Грифтекс; модуль Юнга; износ.

PHYSICS AND MECHANICAL PROPERTIES OF PTFE AFTER PROLONGED LASER ABLATION

Yaraslava Kavaliova
The State Scientific Institution «V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus», 32A Kirov Str., 246050 Gomel, Belarus, yara.kov@tut.by

Irradiation with a CO_2 laser of fluoroplast-4 is a unique process that is not observed in any polymer known in the world. The underlying phenomenon: the formation of a "crown" in the ablation crater is the effect of abnormally rapid decomposition of fluoroplast with the release of fibrous particles. However, the question arises: does this irradiation, which is prolonged (a day or more) during the production of the fibrous-porous «Griftex» material, affect the structure and properties of the initial fluoroplast? In this paper, some physicomechanical properties of irradiated fluoroplast (Young's modulus for compression and tension, density, hardness, wear and wear intensity) are investigated and compared with non-irradiated polytetrafluoroethylene.

Keywords: polytetrafluoroethylene; fluoroplast-4; laser ablation; Griftex; Young's module; wear.

Введение

Общеизвестно, что интенсивные потоки энергии (электронные и ионные пучки, синхротронное и лазерное излучение, плазма), воздействуя на полимеры, вызывают разнообразные физико-механические процессы в зоне облучения, зависящие как от химической природы полимеры и окружающей его среды, так и от режима облучения [1, 2].

Среди полимеров особое место с точки зрения поведения при облучении занимает политетрафторэтилен (ПТФЭ, фторопласт), который под действием CO_2-лазера (λ = 10.6 мкм, υ = 943 $см^{-1}$, плотность мощности лазера ~50 $Вт/см^2$) в вакууме не образует сшитой молекулярной структуры. Наблюдается интересное явление – образование на внешних границах кратера абляции «короны» из длинных переплетенных волокон полимера [1, 2]. Такого процесса не наблюдается при лазерном облучении ни одного из исследованных в мире полимеров. Однако остается вопрос о том, влияет ли такое излучение на материал вне зоны облучения. Накопление результатов исследований позволяют углубить научные представления о физико- и термохимических процессах, протекающих при воздействии излучений на полимеры.

Таким образом, целью настоящего исследования было сравнение физико-механических свойств ПТФЭ после длительной

лазерной абляции со свойствами необлученного ПТФЭ.

Материалы и методы исследования

Исследовались образцы из облученного (получены из неправильных цилиндров, оставшихся после длительной лазерной абляции) и необлученного ПТФЭ. Модуль Юнга при испытаниях на сжатие и растяжение испытывались на разрывной машине Instron 5567 по ГОСТ 4651-2014 [3] и ГОСТ 11262-2017 [4] соответственно. Определение плотности проводилось согласно ГОСТ 15139–69 [5] при помощи аналитических весов GX–1000 методом гидростатического взвешивания. Твердость образцов определялась на TBP-D твердомере (дюрометр) Шора тип D «Восток-7» по ГОСТ 24621-2015 [6]. Износ и интенсивность изнашивания были получены на машине для экспресс-испытаний по типу ХТИ-72 по смехе «палец-диск». Нагрузка на три образца составляла 250-300 Н, частота оборотов шпинделя 48,6 Гц, приработка – около 200 м, основной путь до 1500 м.

Сравнение полученных результатов велось с характеристиками фторопласта-4 по ГОСТ 10007-80 [8].

Результаты и их обсуждение

При испытании на сжатие были испытаны по 4 образца из 6 цилиндров. Результаты представлены в таблице 1. В приложении к ГОСТу [7] приведено значение модуля Юнга при сжатии, равное 686,5 МПа. Эти показатели представлены как константы материала. Однако модули упругости (Юнга) даны без указания предела упругой деформации. Без этого неизвестны границы применения указанных величин модулей. Для разных диапазонов нагрузки при сжатии образцов модуль сжатия имеет разное значение. Его значения зависят от температуры, от скорости деформации, от наличия ограничений для деформации образца и еще много других факторов. Это опубликовано в разных литературных источниках. Поэтому для сравнения были испытаны дополнительно 5 образцов из необлученного ПТФЭ при тех же условиях, что и вышеописанные.

Таблица 1. Модуль Юнга при испытании на сжатие фторопласта-4

Материал	Среднее значение модуля Юнга для 4 образцов, МПа
Цилиндр 1	6.15
Цилиндр 2	6.27
Цилиндр 3	7.27
Цилиндр 4	7.43
Цилиндр 5	11.05
Цилиндр 6	9.12
Фторопласт-4	5.44

Далее был определен модуль Юнга при испытании на растяжение. Из-за сложности изготовления образцов по ГОСТу [4] было испытано 5 образцов необлученного ПТФЭ, 2 образца из первого цилиндра (цилиндр 1) и один из второго (цилиндр 2). Результаты показаны в таблице 2 с ссылкой на значения из ГОСТа для ПТФЭ.

Таблица 2. Модуль Юнга при испытании на растяжение ПТФЭ

Материал	Модуль Юнга, МПа (по ГОСТу – 410 МПа [7])
Фторопласт-4	351.18
Цилиндр 1	201.43
Цилиндр 2	45.48

Далее определено значение плотности образцов методом гидростатического взвешивания. По ГОСТу [7] для ПТФЭ данная величина составляет 2.15-2.17 г/см^3. Из 6 цилиндров было измерено по 6 образцов из каждого цилиндра (см. таблицу 3). Из этих показаний видно, что плотность снизилась, однако незначительно.

Твердость образцов измерялась на этих же образцах в пяти точках. Значения полностью соответствуют диапазону из ГОСТа [7]: 55-59.

Средние значения износа и интенсивности изнашивания для 10 образцов каждого материала представлены в таблице 4. Из них видно, что износ увеличился в два и более раз, что явно указывает на изменение

физических характеристик материала после облучения лазера.

Таблица 3. Плотность и твердость образцов облученного фторопласта-4

Материал	Плотность ρ, г/см^3	Твердость по Шору тип D
Цилиндр 1	2.135	61.05
Цилиндр 2	2.146	57.74
Цилиндр 3	2.143	59.95
Цилиндр 4	2.083	57.78
Цилиндр 5	2.127	58.58
Цилиндр 6	2.141	58.75

Таблица 4. Износ и износостойкость материалов из фторопласта-4

Материал	Средний износ, J, мм^3/(Н·м)	Средняя износостойкость, I, 10^{-6}
Чистый фторопласт	55.669	0.7595
Облученный фторопласт	196.668	1.573

Заключение

Таким образом, из проведенных исследований видно, что значение модуля Юнга на сжатие увеличивается (материал сохраняет способность упругим деформациям при больших сжимающих напряжениях), однако на модуль растяжение - падает (материал более подвержен пластическим деформациям при растяжении). Показатели плотности и твердости материала остались без изменений. Износ и интенсивность изнашивания увеличились более, чем в два раза.

Данные результаты говорят о том, что влияние длительного лазерного излучения на ПТФЭ существенны – изменяются все механические характеристики.

Библиографические ссылки

1. Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Пантелеев П.В. От идеи к наукоемкому товару. *Вестник Белнефтехима* 2011; (12): 52 - 57
2. Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Калинин Л.А., Рябченко И.Л., Толстопятов Е.М., Красовский А.М. Лазерная абляция политетрафторэтилена. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 2008; LII (3): 97-105.
3. Пластмассы. Метод испытания на сжатие: ГОСТ 4651-2014 (ISO 604:2002). – Введ. 01.03.2015 (взамен ГОСТ 4651-82). – Москва: Стандартинформ, 2014. – 19 с.
4. Пластмассы. Метод испытания на растяжение: ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012). – Введ. 01.10.2018 (взамен ГОСТ 11262-80). – Москва: Стандартинформ, 2018. – 24 с.
5. Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы): ГОСТ 15139-69. – Введ. 30.06.1970. – Москва: Государственный комитет СССР по стандартам, 1988. – 17 с.
6. Пластмассы и эбонит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюрометра (твердость по Шору): ГОСТ 24621-2015. – Введ. 01.01.2017 (взамен ГОСТ 24621-91). – Москва: Стандартинформ, 2016 – 8 с.
7. Фторопласт-4. Технические условия: ГОСТ 10007-80. – Введ. 01.07.81. – Москва: Стандартинформ, 2008. – 16 с.

ИМПЛАНТАЦИЯ ИОНОВ КРИПТОНА В ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА HfNbZrTi И СПЛАВА V-4Cr-4Ti

М.О. Коваленко, И.В. Кондрусь
Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь,
maksuskoval@tut.by, ilyakondrus01@gmail.com

Исследована стойкость структурно-фазового состояния высокоэнтропийных сплавов HfNbZrTi в сравнении со сплавом V-4Cr-4Ti к облучению ионами Kr. В работе применялись методы рентгеноструктурного анализа для определения микро- и макронапряжений, а также плотности дислокаций. Установлено влияние напряжений и плотностей дислокаций на стойкость структурно-фазового состояния высокоэнтропийного сплава HfNbZrTi после облучения ионами криптона. Система HfNbZrTi представляют собой однофазную ОЦК структуру на основе твердого раствора (Hf, Nb, Zr, Ti) как в исходном состоянии, так и после облучения ионами Kr при флюенсах 5×10^{15} и 1×10^{16} см$^{-2}$. Выявлена высокая стойкость структурно-фазового состояния сплава HfNbZrTi к облучению ионами криптона.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплавы; рентгеноструктурный анализ; макронапряжения; плотность дислокаций; ионная имплантация.

IMPLANTATION OF KRYPTON IONS INTO THE SURFACE LAYER OF A HIGH-ENTROPY Hf Nb Zr Ti ALLOY AND V-4Cr-4Ti ALLOY

Maksim Kovalenko, Ilya Kondrus
Belarusian State University,
4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus,
maksuskoval@tut.by, ilyakondrus01@gmail.com

The resistance of the structural-phase state of high-entropy HfNbZrTi alloys in comparison with the V-4Cr-4Ti alloy to irradiation with Kr ions has been studied. In the work, methods of X-ray diffraction analysis were used to determine micro- and macrostresses, as well as the density of dislocations. The influence of stresses and dislocation densities on the stability of the structural-phase state of the high-entropy HfNbZrTi alloy after irradiation with krypton ions has been established. The HfNbZrTi system is a single-phase bcc structure based on a solid solution (Hf, Nb, Zr, Ti), both in the initial state and after irradiation with Kr ions at fluences of 5×10^{15} and 1×10^{16} cm^{-2}. A high resistance of the structural-phase state of the HfNbZrTi alloy to irradiation with krypton ions was revealed.

Keywords: high-entropy alloys; X-ray diffraction analysis; macro stresses; dislocation density; ion implantation.

Введение

Развитие атомной энергетики в мире предъявляет повышенные требования к применяемым конструкционным материалам, технологии их производства и контролю работоспособности. Под действием облучения в этих материалах происходят структурно-фазовые превращения, отрицательно влияющие, в первую очередь, на механические свойства.

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) на основе однофазного твердого раствора и большого количества (более пяти) основных элементов в эквимолярных или почти эквимолярных соотношениях перспективны для получения радиационно-стойких материалов для ядерной энергетики.

Считается, что максимизация конфигурационной энтропии ВЭС способствует образованию однофазного неупорядоченного твердого раствора вместо выделения сложных интерметаллических или вторичных фаз, в результате чего сплав имеет простую микроструктуру с улучшенными свойствами по сравнению с традиционными сплавами [1]. Многочисленные исследования показали, что ВЭС обладают высокими пределом упругости, усталост-

ной прочностью, термической и коррозионной стойкостью, сопротивлением ползучести, радиационной стойкостью. Свойства этих сплавов связаны с четырьмя основными эффектами: высокой энтропией, большой деформацией решетки, многоэлементным составом и замедленной диффузией [2].

Сплавы на основе системы Ti-V-Cr-Zr-Nb также рассматриваются как жаропрочные конструкционные материалы, обладающие низкой плотностью и высокой твердостью [3]. Таким образом, тугоплавкие ВЭС (которые содержат Ti, Zr, Hf, Ta, V, Nb, W и Cr) являются одним из типов претендентов, поскольку они демонстрируют исключительно высокие температуры плавления, пластичность и прочность при повышенных температурах [4].

Интерес к облучению таких образцов связан с потребностью в экспериментальных данных о поведении тугоплавких ВЭС и продуктов реакции деления в решетке. Учитывая, что данный материал является перспективным для применения в строительстве реакторов нового поколения, то система HfNbZrTi+примесь (He, Ar, Kr, Xe) в первом приближении может служить представительным объектом исследований при решении указанной задачи.

Материалы и методы исследования

В работе исследованы образец высокоэнтропийного сплава HfNbZrTi и проводилось сравнение со сплавом V-4Cr-4Ti, полученных методом дуговой плавки с последующей гомогенизацией. После чего образцы подвергались отжигу на протяжении 24 ч и 72 ч при температуре 1150 °C с промежуточной холодной прокаткой до 85% сокращения толщины. Образцы облучались ионами криптона с энергий 280 кэВ и при флюенсах 5×10^{15} и 1×10^{16} см$^{-2}$.

Фазовый состав образцов изучался методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием медного излучения (λ = 0.15418 нм). Для исследования воздействия имплантированного криптона на поверхностный слой, рентгенограммы получены съемкой образцов при малом фиксированном угле падения скользящего рентгеновского пучка (1°).

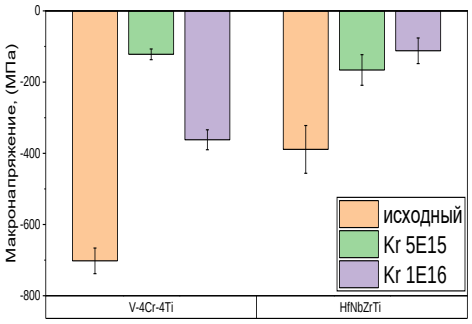
Для определения макронапряжений применялся метод $\sin^2\psi$.

Для определения значений плотности дислокаций применялся метод Вильямсона-Холла: графический метод определения размера ОКР и величины микродеформаций, используя график зависимости $\beta\cos(\theta)$ от $\sin(\theta)$ описываются функциями Лоренца и пропорциональны значению микронапряжений (β - интегральная ширина линии).

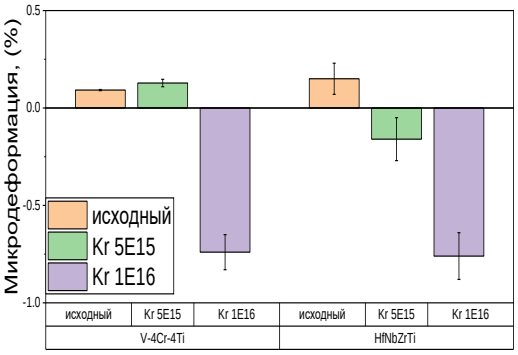
Результаты и их обсуждение

Исходя из рентгенограмм образцов, мы можем сказать о формировании однофазной системы на основе твердого раствора (Hf,Nb,Zr,Ti) с ОЦК структурой в исходном состоянии. Дифрактограммы образцов HfNbZrTi, облученных ионами криптона, показывают, что фазовый состав не изменяется (распада твердых растворов не обнаружено). Однако наблюдается более выраженная асимметрия пиков и их смещение в сторону меньших углов по сравнению с исходными дифрактограммами, что свидетельствует о деформации кристаллической решетки в приповерхностной области, вызванной облучением.

С помощью метода $\sin^2\psi$ и Вильямсона-Холла были определены макронапряжения и микронапряжения соответственно. Исходные образцы демонстрируют сжимающие напряжения, которые сохраняют свой сжимающий характер при облучении несколькими дозами, но значение данных напряжений, данный эффект не проявляется в сплаве V-4Cr-4Ti, что говорит об особом характере протекания данного явления в ВЭС. Микронапряжения демонстрируют изменение знака после облучения.



(а)



(б)

Рис. 1. Полученные значения в образце HfNbZrTi и V-4Cr-4Ti, исходных и облученных ионами криптона с энергией 280 кэВ при дозах 5×10^{15} и 1×10^{16} $см^{-2}$: а – макронапряжения; б – микронапряжения

Заключение

Таким образом, система HfNbZrTi представляет собой однофазную ОЦК структуру на основе твердого раствора (Hf, Nb, Zr, Ti) как в исходном состоянии, так и после облучения ионами Kr при флюенсах 5×10^{15} и 1×10^{16} $см^{-2}$. Облучение ионами криптона приводит к снижению макронапряжений, что можно объяснить несколькими причинами. Вероятно, различие в размерах атомов между элементами приводит к уменьшению длин свободного пробега электронов и фононов, что может влиять на энергию образования и миграционные барьеры дефектов в материале. Различие размеров атомов элементов в твердых растворах также способствует увеличению атомного рассеяния и уменьшению сфокусированного движения межузельных атомов в направлении плотной упаковки, что препятствует быстрому перемещению межузельных атомов из области с высокой концентрацией вакансии. Это способствует рекомбинации дефектов в этих сплавах. Кроме того, искажение решетки также может снижать подвижность дефектов, поэтому многие межузельные кластеры были стационарными и оставались в области образования дефектов, что приводило к более высокой скорости рекомбинации дефектов [5-6].

Библиографические ссылки

1. Tsai M.H., Yeh J.W. High-Entropy Alloys: A critical review. *Mater. Res. Lett.* 2014; 2(3): 107-114.
2. Zhang Y. Science and technology in high-entropy alloys. *Prog. Mater. Sci.* 2014; 61(1).
3. Senkov O.N., Senkova S.V., Woodward C., Miracle D. B. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr – Nb – Ti – V – Zr system: microstructure and phase analysis. *Acta Materialia* 2013; 61(5):1545–1557.
4. Senkov O.N., Wilks G.B., Miracle D.B., Chuang C.P., Liaw P.K. Refractory high-entropy alloys. *Intermetallics* 2010;18(9):1758–1765.
5. Lu C., Niu L., Chen N., Jin K., Yang T., Xiu P. Enhancing radiation tolerance by controlling defect mobility and migration pathways in multicomponent single-phase alloys. *Nature Communications* 2016; 7(1): 135-164.
6. Jin K., Lu C., Bei H., Sales B.C. Influence of chemical disorder on energy dissipation and defect evolution in concentrated solid solution alloys. *Nature Communications* 2015; 6(1).

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ТОНКИХ ПЛЁНОК ОКСИДА ГАЛЛИЯ К КОРОТКОИМПУЛЬСНОМУ ИОННОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ

Ж.К. Койшыбаева[1)], С.К. Павлов[2)], Ф.В. Конусов[2)], Д.В. Сиделёв[2)], А.Р. Насырбаев[2)], Д.Л. Чешев[2)], Р.М. Гадиров[3)], В.А. Тарбоков[2)], Е.Ф. Полисадова[2)], А.Т. Акилбеков[1)]
[1)]*Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, ул. Сатпаева 2, Астана 010008, Республика Казахстан, zhanymgul.k@gmail.com, akilbekov_at@enu.kz*
[2)]*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина 30, Томск 634050, Россия, lab.sergey@gmail.com, konusov@tpu.ru, sidelevdv@tpu.ru, arn1@tpu.ru, dimascabal@gmail.com, tarbokovv@tpu.ru, elp@tpu.ru*
[3)]*Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина 36, Томск 634050, Россия, grm882@ngs.ru*

В работе изучены оптические и фотоэлектрические свойства тонких плёнок оксида галлия, полученные методом реактивного магнетронного распыления. Проведено сравнение осаждённых покрытий с покрытиями, подвергнутыми дополнительному отжигу на воздухе (900 °C, 2 часа). Определено структурное состояние и фазовый состав тонких плёнок, получены спектральные зависимости показателя поглощения плёнок, определена ширина запрещённой зоны и энергия Урбаха. Определена величина поверхностной темновой и фотопроводимости. Определена полевая и спектральная зависимость фоточувствительности плёнок. В докладе будут представлены результаты влияния короткоимпульсного ионного облучения (энергия ионов – до 200 кэВ, длительность импульса – 90 нс, плотность тока на мишени – до 15 А/см^2) на структуру, оптические и фотоэлектрические характеристики синтезированных плёнок.

Ключевые слова: оксид галлия; тонкие плёнки; радиационная стойкость; магнетронное распыление; короткоимпульсное ионное воздействие; радиационные дефекты; оптические свойства.

RADIATION RESISTANCE TO SHORT-PULSED ION IRRADIATION OF THIN GALLIUM OXIDE FILMS

Zhanymgul Koishybayeva[1)], Sergey Pavlov[2)], Fedor Konusov[2)], Dmitrii Sidelev[2)], Artur Nassyrbayev[2)], Dmitry Cheshev[2)], Ruslan Gadyrov[3)], Vladislav Tarbokov[2)], Elena Polisadova[2)], Abdirash Akilbekov[1)]
[1)]*L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2 Satpayev Str., 010008 Astana, Republic of Kazakhstan; zhanymgul.k@gmail.com, akilbekov_at@enu.kz*
[2)]*National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenina Ave., 634050 Tomsk, Russia, lab.sergey@gmail.com, konusov@tpu.ru, sidelevdv@tpu.ru, arn1@tpu.ru, dimascabal@gmail.com, tarbokovv@tpu.ru, elp@tpu.ru*
[3)]*National Research Tomsk State University, 36 Lenina Ave., 634050 Tomsk, Russia, grm882@ngs.ru*

In this work, the optical and photoelectric properties of thin films of gallium oxide deposited by reactive magnetron sputtering have been studied. The deposited coatings were compared with coatings subjected to additional annealing in air (900 °C, 2 hours). The structural state and phase composition of thin films are determined, the spectral dependences of the absorption coefficient of the films are obtained, the band gap and the Urbach energy are determined. The value of the surface dark and photoconductivity has been determined. The field and spectral dependences of the photosensitivity of the films are determined. The report will present the results of the influence of short-pulsed ion irradiation (ion energy - up to 200 keV, pulse duration - 90 ns, current density on the target - up to 15 A/cm^2) on the structure, optical and photoelectric characteristics of the synthesized films.

Keywords: gallium oxide; thin films; radiation resistance; magnetron sputtering; short-pulsed ion irradiation; radiation defects; optical properties.

Введение

Оксид галлия моноклинной модификации β-Ga_2O_3 имеет ширину запрещенной зоны 4.9 эВ и является перспективным материалом для различных электронных и оптоэлектронных устройства, в том числе для фотоприемников УФ-излучения [1]. Тонкие плёнки на основе β-Ga_2O_3 получают различными способами в том числе и методом магнетронного распыления. Известно, что электрические и фотоэлектрические характеристики структур на основе пленок оксида галлия зависят от способа изготовления, от свойств материала подложки и последующих технологических обработок. Учитывая потенциальное применение таких структур, радиационная стойкость и стабильность оптических и фотоэлектрических свойств при воздействии потоков ионизирующего излучения имеет существенное значение.

В данной работе исследованы структурные, оптические и фотоэлектрические характеристики плёнок оксида галлия, осажденных на сапфировые подложки методом магнетронного распыления, определено влияние термического отжига на свойства плёнок.

Методика эксперимента

Напыление тонких плёнок оксида галлия выполнялось на вакуумной установке, оснащённой ионным источником и высокочастотной (ВЧ) магнетронной распылительной системой (13.56 МГц). Остаточное давление в камере составляло 2×10^{-3} Па, в качестве подложек использовались полированные сапфировые подложки α-Al_2O_3 с ориентацией (0001). Подложки были закреплены на планетарном подложкодержателе. Первоначально подложки травились пучком ионов аргона с помощью ионного источника (ускоряющее напряжение – 3 кВ, ток пучка – 45 мА, давление аргона – 0.12 Па) в течение 15 мин. Далее выполнялось осаждение покрытий из поликристаллической Ga_2O_3 мишени (диаметр – 90 мм, чистота – 99.99%) при мощности ВЧ магнетрона 300 Вт в смеси аргона и кислорода при соотношении потоков как 20/18 $см^3$/мин. Время осаждения покрытий – 90 мин. Серия образцов после осаждения покрытий была подвергнута отжигу на воздухе при 900 ℃ в течении 2 ч.

Структура тонких плёнок была исследована методами электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Установлено, что покрытия после осаждения имеют аморфную структуру (рис. 1 и 2).

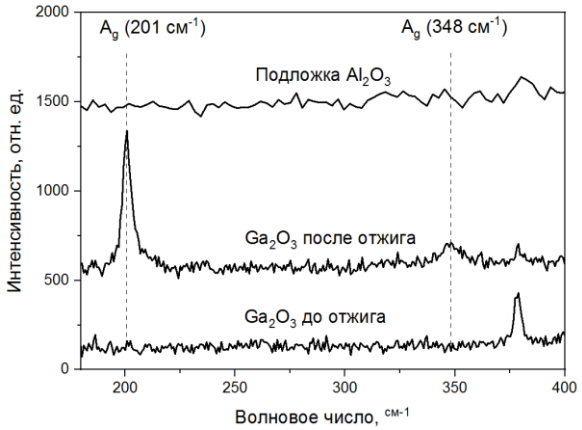


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света от подложки (1) и образцов до (2) и после (3) отжига. Длина волны возбуждения – 532 нм

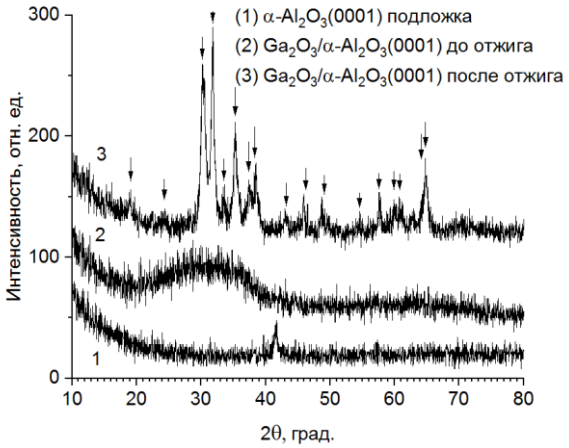


Рис. 2. Рентгенограммы подложки (1) и образцов до (2) и после (3) отжига. Стрелками отмечены положения рефлексов, соответствующих фазе β-Ga_2O_3

После отжига в покрытии формируется фаза β-Ga_2O_3, о чём свидетельствует появление характерных пиков A_g (201 и 348 $см^{-1}$) на спектрах комбинационного рассеяния света (рис. 1) и рефлексов на рентге-

нограммах (рис. 2). Других фаз оксида галлия в покрытиях после отжига по результатам рентгеноструктурного анализа не установлено. Природа пика 378 $см^{-1}$ на спектрах комбинационного рассеяния света не установлена.

Спектральная зависимость коэффициента поглощения α(hν) покрытий, осажденных на сапфировую подложку (рис. 3), рассчитывалась по спектральной зависимости оптической плотности по формуле α(hν) = *D*(hν)/d, где d–толщина покрытия, *D*(hν)–разностная величина между оптической плотностью пленки на подложке и оптической плотностью подложки.

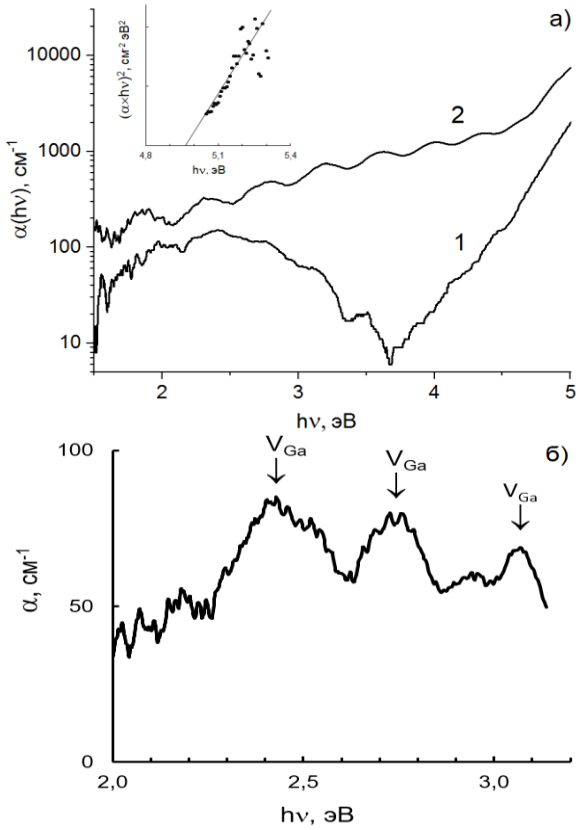


Рис. 3. а – спектральные зависимости коэффициента поглощения α(hν) пленок оксида галлия до (1) и после (2) отжига. На вставке приведен спектр межзонного поглощения пленки до отжига в координатах, соответствующих прямым разрешенным переходам $(\alpha\times h\nu)^2$ – hν. Ширина запрещенной зоны соответствует точке пересечения линии тренда с осью энергии; б – спектры поглощения пленок α(hν) до отжига в интервале энергий фотонов 2,0–3.2 эВ

Спектры α(hν) осажденных пленок характеризуются выраженным краем фундаментального поглощения при hν > 4.5 эВ (рис. 3а) Ширина запрещенной зоны (ЗЗ) для прямых разрешенных переходов, рассчитанная при аппроксимации спектров в координатах $(\alpha\times h\nu)^2$ – hν (рис. 3, вставка), в осажденных пленках составляет E_g' = 4.97-5.05 эВ, что характерно для β-Ga_2O_3. Однако после отжига при 900 °С на воздухе ширина ЗЗ сужается до E_g' = 4.77–4.79 эВ. Энергия Урбаха для локализованных в ЗЗ состояний ростовых дефектов в интервале 4.0-5.0 эВ после отжига соответственно увеличивается от E_U = 0.2-0.25 эВ до 0.3-0.35 эВ за счет усиления взаимодействия между дефектами при перекрытии их уровней. В спектрах α(hν) осажденных пленок выделяется широкая полоса в интервале 1.6-3.1 эВ, обусловленная переходами с участием локальных уровней собственных дефектов акцепторного типа, наиболее вероятно, вакансий галлия V_{Ga}^{n+} с учетом идентификации (рис. 3а, кривая 1). Концентрация дефектов V_{Ga}^{n+}, оцененная для локальных полос с центрами при 2.42, 2.74 и 3.06 эВ (рис. 3б), значительна $N \geq (0.5\text{-}1.0)\times10^{18}$ $см^{-3}$. Отжиг пленок при 900 °С стимулирует преобразование локальных полос в непрерывное распределение уровней экспоненциального вида в интервале 1.4-4.6 эВ с энергией Урбаха E_U=1.2-1.5 эВ (рис. 3а, кривая 2). Подобное преобразование спектра уровней свидетельствует о формировании под влиянием отжига примесно-вакансионных комплексов.

Измерение поверхностной темновой $\sigma_{темн.}$ и фотопроводимости $\sigma_{фото}$ проводили на воздухе в двухэлектродной схеме с медными накладными электродами при расстоянии между электродами 0.2-0.3 см и при длине электродов 0.5 см. Для возбуждения фотопроводимости применяли излучение ртутной лампы с линиями при энергии фотонов 4.82, 3.91, 3.35, 3.09, 2.82, 2.25 и 2.13 эВ и с применением широкополосных интерференционных фильтров для выделения областей избирательной фоточувствительности материала пленок. Результаты представлены на рис. 4.

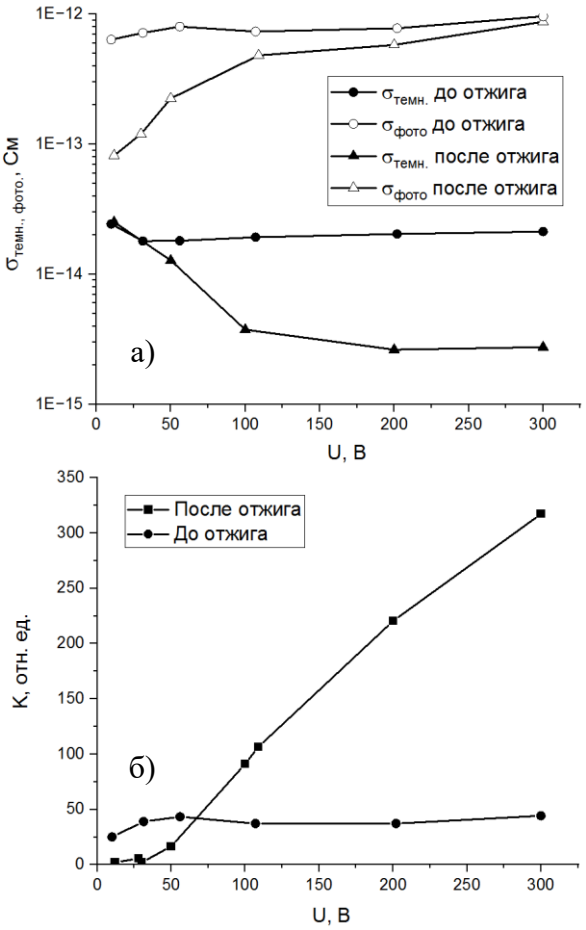


Рис. 4. а – зависимости поверхностной темновой $\sigma_{темн.}$ и фотопроводимости $\sigma_{фото}$ плёнок оксида галлия (до и после отжига) от напряжения на электродах; б – зависимость коэффициента фоточувствительности *K* плёнок до и после отжига

Осажденные пленки являются диэлектрическими с величинами темновой $\sigma_{темн.} \approx 2\times10^{-14}$ См и фотопроводимости $\sigma_{фото}=(6.5\text{-}9)\times10^{-13}$ См и фоточувствительности $K = (\sigma_{фото}-\sigma_{темн.})/\sigma_{темн.} = 25\text{-}45$. Отжиг вызывает снижение темновой и фотопроводимости проводимости до $\sigma_{темн.} \approx (2\text{-}3)\times10^{-15}$ См и $\sigma_{фото}=(4\text{-}8.5)\times10^{-13}$ См, повышению фоточувствительности до K = 100-300 и появлению ее полевой зависимости K(U).

Спектры фотолюминесценции характеризуются полосами с центрами при $h\nu_{0i}$=1.67, 2.05, 2.5, 2.95 и 3.3 эВ (рис. 5), которые характерны для пленок β-Ga_2O_3, полученных различными методами.

В докладе будут представлены результаты исследования закономерностей вли-

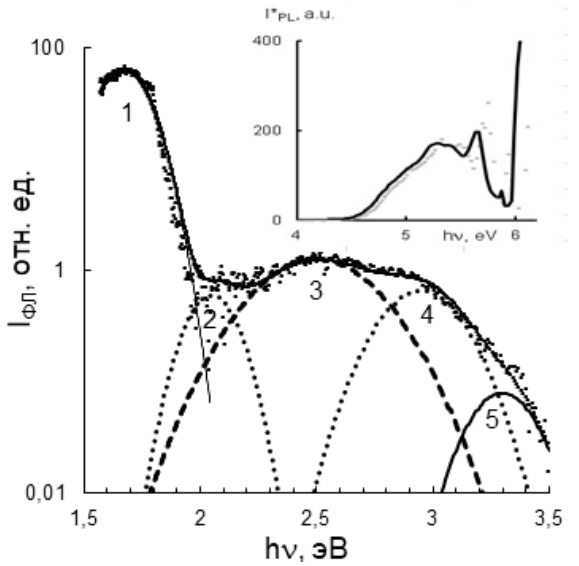


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции $I_{ФЛ}(h\nu)$ пленок оксида галлия после отжига. Энергия возбуждения $h\nu$ = 4.96 эВ. Параметры разложения: $h\nu_{0i}$=1.67 эВ, γ_i=0.1 эВ (1); 2.05 эВ, 0.1 эВ (2): 2.5 эВ, 0.23 эВ (3); 2.95 эВ, 0.16 эВ (4) и 3.3 эВ, 0.13 эВ (5). На вставке приведены спектры возбуждения фотолюминесценции $I^*_{ФЛ}(h\nu)$ в полосе излучения при $h\nu$=1.68 эВ

яния короткоимпульсного ионного воздействия [2] на структуру, оптические и фотоэлектрические характеристики полученных плёнок. Облучение проводилось с использованием ускорителя ТЕМП-4М с диодом с магнитной самоизоляцией в режиме короткоимпульсной имплантации: ускоряющее напряжение U = 160-200 В, длительность импульса – 90-100 нс, состав пучка – ионы углерода (> 85%) и протоны (< 15%), плотность тока на мишени – до 15 А/см^2.

Заключение

В работе исследованы тонкие плёнки оксида галлия, полученные методом высокочастотного магнетронного распыления. Показано влияние высокотемпературного отжига в среде воздуха на структуру, оптические и фотоэлектрические свойства плёнок. Получены зависимости темновой и фотопроводимости от напряжения, оценена фоточувствительность плёнок. В докладе будут представлены результаты влияния коротоимпульсного ионного воздействия на структуру, опти-

ческие и фотоэлектрические характеристики плёнок.

Благодарности

Работа Ж.К. Койшыбаевой и А.Т. Акилбекова выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования республики Казахстан (ИРН AP14972907). Работа С.К. Павлова, Ф.В. Конусова и В.А. Тарбокова выполнена в рамках государственного задания FSWW-2023-0011. В работе применялось оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России No 075-15-2021-710.

Библиографические ссылки

1. Калыгина В.М., Алмаев А.В., Новиков В.А., Петрова Ю.С. Солнечно-слепые детекторы УФ-излучения на основе пленок β-Ga_2O_3. *Физика и техника полупроводников* 2020; (54): 575–579.
2. Remnev G., Tarbokov V., Pavlov S., Konusov F., Zenkin S., Musil, J. Irradiation of sputtered Al-Si-N coatings by pulsed 200 keV C+ ion beam. *Vacuum* 2018; 158: 65-67.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ КРИПТОНА НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Ni-Co-Fe-Cr-Mn

И.В. Кондрусь, М.О. Коваленко
Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь,
ilyakondrus01@gmail.com, maksuskoval@tut.by

Исследована стойкость структурно-фазового состояния высокоэнтропийных сплавов NiCoFeCr и NiCoFeCrMn к облучению ионами Kr. В работе применялись методы рентгеноструктурного анализа для определения макронапряжений, а также плотности дислокаций. Установлено влияние напряжений и плотностей дислокаций на стойкость структурно-фазового состояния высокоэнтропийных сплавов NiCoFeCr и NiCoFeCrMn после облучения ионами криптона. Системы NiCoFeCr и NiCoFeCrMn представляют собой однофазную ГЦК структуру на основе твердого раствора (Ni, Co, Fe, Cr) и (Ni, Co, Fe, Cr, Mn), как в исходном состоянии, так и после облучения ионами Kr при флюенсах 5×10^{15} и 1×10^{16} см$^{-2}$. Выявлена высокая стойкость структурно-фазового состояния сплавов NiCoFeCr и NiCoFeCrMn к облучению ионами криптона.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплавы; рентгеноструктурный анализ; макронапряжения; плотность дислокаций; ионная имплантация.

EFFECT OF KRYPTON ION IRRADIATION ON THE STRUCTURAL-PHASE STATE OF HIGH-ENTROPY ALLOYS BASED ON Ni-Co-Fe-Cr-Mn

Ilya Kondrus, Maxim Kovalenko
Belarusian State University,
4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus,
ilyakondrus01@gmail.com, maksuskoval@tut.by

The resistance of the structural-phase state of high-entropy NiCoFeCr and NiCoFeCrMn alloys to Kr ion irradiation has been investigated. The methods of X-ray diffraction analysis were used to determine macro stresses, as well as the density of dislocations. The influence of stresses and dislocation densities on the stability of the structural-phase state of high-entropy NiCoFeCr and NiCoFeCrMn alloys after irradiation with krypton ions has been established. NiCoFeCr and NiCoFeCrMn systems are a single-phase HCC structure based on a solid solution (Ni, Co, Fe, Cr) and (Ni, Co, Fe, Cr, Mn), both in the initial state and after irradiation with Kr ions at fluences of 5×10^{15} and 1×10^{16} cm^{-2}. It is shown that in the initial state, the macro stresses are tensile, after irradiation, the stresses turn into compressive, and with an increase in the radiation dose, the compressive stresses increase.

Keywords: high-entropy alloys; X-ray diffraction analysis; macro stresses; dislocation density; ion implantation.

Введение

Основное предъявляемое требование к конструкционным материалам ядерных реакторов – это сохранение их механических свойств (прочность, пластичность) и структурной целостности (устойчивость к радиационному набуханию и ползучести) в условиях облучения частицами с различными энергиями.

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС), состоящие из четырех или более элементов в равномолярных или почти равномолярных составных частях, были предложены в качестве одного из кандидатов для конструкционных материалов перспективных ядерных систем. ВЭС имеют ряд перспективных свойств, таких как высокая прочность, пластичность, износостойкость и коррозионная стойкость. Именно поэтому они вызвали интерес к изучению их радиационной стойкости структурно-фазового состояния [1].

Поскольку растворимость инертных газов в металлической системе ограничена [2], имплантированные атомы будут диффундировать и связываться с вакансиями с образованием пузырьков, а поведение точечных дефектов, включая их подвижность и концентрацию, будет оказывать значительное влияние на поведение имплантированные атомы, а также на образование пузырьков. В работе [3] предположили, что химическая неупорядоченность ВЭС будет приводить к распределению энергетических барьеров для точечных дефектов, а перекрытие энергий миграции междоузлий и вакансий будет способствовать рекомбинации дефектов в ВЭС.

В работе [4] показано, что с увеличением дозы при облучении чистого никеля низкоэнергетическими ионами криптона (300 кэВ), концентрация дефектов линейно возрастает и при определенном значении повреждающей дозы выходит на насыщение, при этом на поверхности образуются дефекты типа блистеров. Аналогичный результат был получен в исследовании влияния облучения низкоэнергетическими ионами гелия [5]. Тяжелые частицы криптона с энергией 300 кэВ создают каскады с большим выделением энергии, приводящим к повреждению структуры кристалла на глубину, превышающую пробег ионов гелия.

Материалы и методы исследования

В работе исследованы образцы высокоэнтропийных сплавов NiCoFeCr, NiCoFeCrMn и чистый Ni, полученных методом дуговой плавки с последующей гомогенизацией. После чего образцы подвергались отжигу на протяжении 24 ч и 72 ч при температуре 1150 °C с промежуточной холодной прокаткой до 85 % сокращения толщины. Образцы облучались ионами криптона с энергий 280 кэВ и при флюенсах 5×10^{15} и 1×10^{16} см$^{-2}$.

Фазовый состав образцов изучался методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием медного излучения (λ = 0.15418 нм). Для исследования воздействия имплантированного криптона на поверхностный слой, рентгенограммы получены съемкой образцов при малом фиксированном угле падения скользящего рентгеновского пучка (1°).

Для определения макронапряжений применялся метод $\sin^2\psi$, широко используемый для рентгенографического определения макронапряжений, предполагает проведение съемок при различных углах наклона или поворота [6].

Для определения значений плотности дислокаций применялся метод Вильямсона-Холла: графический метод определения размера ОКР и величины микродеформаций, используя график зависимости $\beta\cos(\theta)$ от $\sin(\theta)$ в приближении, что функции вклады размера ОКР и микродеформаций описываются функциями Лоренца (β - интегральная ширина линии) [6].

Результаты и их обсуждение

Согласно полученным результатам РСА, рентгенограммы всех образцов демонстрируют формирование однофазной системы на основе твердого раствора (Ni,Co,Fe,Cr) и (Ni,Co,Fe,Cr,Mn) для четырех- и пятикомпонентного ВЭС с ГЦК структурой. Облучение ионами криптона не вызвало изменение фазового состава высокоэнтропийных сплавов, но при этом наблюдалось уширение и сдвиг в сторону меньших углов дифракционных пиков твердых растворов (Ni,Co,Fe,Cr) и (Ni,Co,Fe,Cr,Mn), что объясняется увеличением макронапряжений и плотностей дислокаций.

Применение вышеописанных методов РСА позволило нам оценить значения макронапряжений и плотностей дислокаций в исследуемых образцах. В исходном состоянии макронапряжения из-за холодной прокатки образцов являются растягивающими, после облучения напряжения переходят в сжимающие и при увеличении дозы облучения по модулю сжимающие напряжения возрастают, плотности дислокаций аналогично с увеличением дозы воз-

растают, как видно из рис. 1.

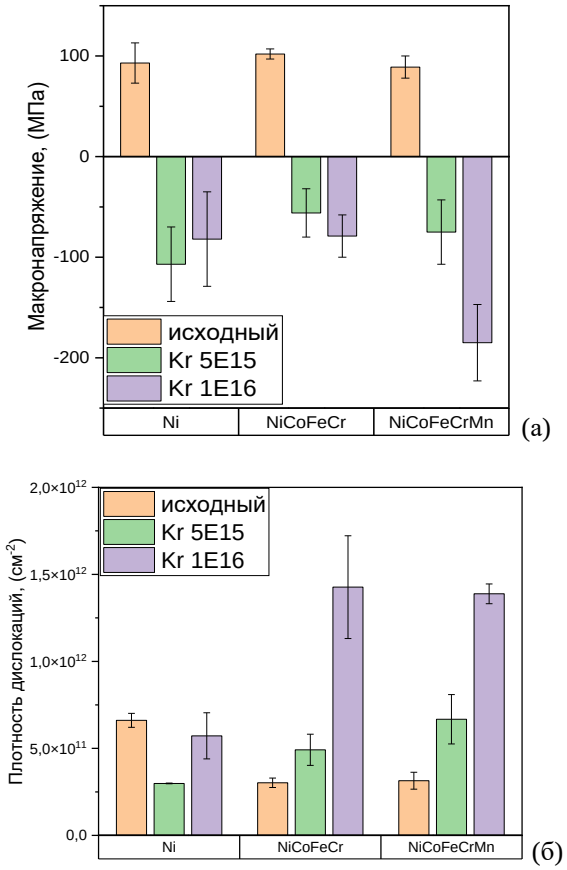


Рис. 1. Полученные значения в образцах Ni, NiCoFeCr и NiCoFeCrMn, исходных и облученных ионами криптона с энергией 280 кэВ при дозах 5×10^{15} и 1×10^{16} см$^{-2}$: а – макронапряжения; б – плотности дислокаций

Заключение

Таким образом, системы NiCoFeCr и NiCoFeCrMn представляют собой однофазную ГЦК структуру на основе твердого раствора (Ni,Co,Fe,Cr) и (Ni,Co,Fe,Cr,Mn), как в исходном состоянии, так и после облучения ионами Kr при флюенсах 5×10^{15} и 1×10^{16} см$^{-2}$. Значения макронапряжений и плотности дислокаций для высокоэнтропийных сплавов выше, чем для чистого никеля, при этом с увеличением сложности химического состава напряжения также увеличиваются, что можно объяснить тем, что с атомистической точки зрения предполагается более высокий энергетический барьер для миграции имплантированных атомов в ВЭС путем замещения, т.е. предполагается подавленная подвижность криптона с увеличением сложности состава ВЭС.

Библиографические ссылки

1. Kumar N. A. P. K., Li C., Leonard K.J., Bei H., Zinkle S.J. Microstructural stability and mechanical behavior of FeNiMnCr high entropy alloy under ion irradiation. *Acta Materialia* 2016; 113(1): 230-244.
2. Trinkaus H., Singh B. Helium accumulation in metals during irradiation – where do we stand? *Journal of Nuclear Materials* 2003; 323(2): 229-242.
3. Zhao S., Egami T., Stocks G. M., Zhang Y. Effect of d electrons on defect properties in equiatomic NiCoCr and NiCoFeCr concentrated solid solution alloys. *Physical Review Materials* 2018; 2(1): 1-8.
4. Толстолуцкая Г.Д., Копанец И.Е., Неклюдов И.М., Марченко И.Г. Профили дефектов, распределение и местоположение гелия, аргона, криптона и ксенона, ионно-имплантированных в никель. *Вопросы атомной науки и техники* 2006; 4(1): 52-59.
5. Углов В.В., Кондрусь И.В. Радиационная стойкость высокоэнтропийного сплава NiCoFeCrMn к высокотемпературному облучению ионами гелия. В кн.: Дудчик Ю.И., редактор. Материалы 7-й Международной научно-практической конференции «Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния». (18 – 19 мая 2023 года), г. Минск. Минск: Издательский центр БГУ; 2023. С. 316-318.
6. Ягодкин Ю.Д. Применение электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа для определения размеров структурных элементов в нанокристаллических материалах. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов* 2007; 73(1): 38-49.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛЕЙ, ОБЛУЧЕННЫХ БЫСТРЫМИ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ: IN SITU ИСПЫТАНИЯ МИКРОКОЛОН

Е.А. Корнеева[1)], В.А. Скуратов[1), 2), 3)], А.С. Сохацкий[1)], А.М. Корсунский[4)], А.И. Салимон[4)], Е.С. Статник[4)], П.А. Сомов[4)], Т.Н. Вершинина[1)]
[1)]*Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская область, Россия, ekorneeva@jinr.ru, skuratov@jinr.ru, sohatsky@jinr.ru, vershinina@jinr.ru*
[2)]*Национальный исследовательский институт «МИФИ», Москва, Россия*
[3)]*Университет Дубна, Московская область, Россия*
[4)]*Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия, A.Korsunsky@skoltech.ru, A.Salimon@skoltech.ru, Eugene.Statnik@skoltech.ru, ps@tescan.ru*

В работе представлены результаты исследования влияния облучения быстрыми тяжелыми ионами (БТИ) с энергиями ~1 МэВ/нуклон реакторных дисперсно-упрочненных оксидами (ДУО) сталей на механические свойства. Разработана методика проведения испытаний микроколон, облученных быстрыми тяжелыми ионами, *in situ* в камере сканирующего электронного микроскопа. Определены основные механические характеристики, выявлены особенности протекания пластической деформации, установлена зависимость механических характеристик от параметров облучения. Показано, что облучение ионами ведет к упрочнению на 15%.

Ключевые слова: радиационные дефекты; быстрые тяжелые ионы; ДУО-стали; наноиндентирование; сжатие микроколон.

MECHANICAL PROPERTIES OF THE SWIFT HEAVY ION IRRADIATED STEELS: IN SITU MICROPILLAR COMPRESSION

E.A. Korneeva[1)], V.A. Skuratov [1), 2), 3)], A.S. Sohatsky[1)], A.M. Korsunsky[4)], A.I. Salimon[4)], E.S. Statnik[4)], P.A. Somov[4)], T.N. Vershinina[1)]
[1)]*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow region, Russia, ekorneeva@jinr.ru, skuratov@jinr.ru, sohatsky@jinr.ru, vershinina@jinr.ru*
[2)]*National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, Russia*
[3)]*Dubna State University, Dubna, Moscow region*
[4)]*Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia A.Korsunsky@skoltech.ru, A.Salimon@skoltech.ru, Eugene.Statnik@skoltech.ru, ps@tescan.ru*

The influence of the irradiation by swift heavy ions (SHI) with energies ~1 MeV/amu on the mechanical properties of the oxide dispersive strengthened (ODS) steels is studied. The method of the *in situ* micropillar compression of the SHI irradiated materials is developed. The main mechanical characteristics are determined, the features of the plastic deformation process are revealed and the dependency of mechanical properties from the irradiation parameters is determined. It is shown that ion irradiation leads to strengthening of about 15%.

Keywords: radiation defects; swift heavy ions; ODS steels; nanoindentation; micropillar compression.

Введение

В настоящее время в радиационном материаловедении для определения механических характеристик облученных материалов широко применяются методы наноиндентирования, позволяющие оценить прочностные свойства всего материала на основании испытаний поверхностного слоя [1]. Существенным недостатком стандартных методов наноиндентирования является неоднородное распределение пластической деформации в объеме испытуемого материала. Решение данной проблемы возможно с помощью сравнительно нового метода

наноиндентирования, заключающегося в проведении *in situ* испытаний микрообразцов в камере электронного микроскопа [2]. Данный метод позволяет непосредственно получать деформационные кривые и наблюдать в режиме реального времени за развитием пластического течения в материале. Особую актуальность данный метод представляет для материалов, облученных быстрыми тяжелыми ионами (БТИ). Пробег БТИ позволяет испытывать образцы микронных размеров, что снижает влияние возможной неоднородности микроструктуры на получаемые характеристики.

В настоящей работе исследования проводились на дисперсно-упрочненных оксидами (ДУО) сталях – перспективных материалах для оболочек тепловыделяющих элементов (твэл) реакторов нового поколения. При эксплуатации предполагается, что данные материалы будут находиться в непосредственном контакте с ядерным топливом. В случае ДУО-сталей на сегодняшний день воздействие осколков деления остается малоизученным. Ранее было показано, что содержащиеся в составе ДУО-сталей упрочняющие диэлектрические частицы при облучении осколками деления могут претерпевать значительные структурные изменения, как, например, переход из кристаллического в аморфное состояние, что, в свою очередь, может повлиять на рабочие характеристики сплавов [3,4].

Целью работы была разработка методики проведения испытаний сжатием микроколон из облученных быстрыми тяжелыми ионами, моделирующих воздействие осколков деления, сталей и установление зависимости механических характеристик от параметров ионного облучения.

Материалы и методы исследования

В работе были исследованы ДУО-стали Cr16 (ВНИИНМ, г. Москва), Eurofer ODS, а также сталь AISI 410s в качестве модельного сплава без упрочняющих частиц. Оксидные частицы в Cr16 представлены пирохлором $Y_2Ti_2O_7$ и Y_2TiO_5 с размерами от 5 до 200 нм, в Eurofer ODS – оксидами иттрия Y_2O_3 с размерами до 10 нм. В обоих ДУО-сталях также присутствует большое количество карбидов $Me_{23}C_6$.

Облучение 48 МэВ Ar, 150 МэВ Xe и 670 МэВ Bi проводилось на циклотронах ИЦ-100 и У-400 в ЛЯР ОИЯИ.

Исследования микроструктуры проводилось с помощью просвечивающего электронного микроскопа Talos F200i S/TEM при напряжении 200 кВ, а также на рентгеновском дифрактометре PANalytical EMPYREAN с излучением Cu Kα.

Микроколоны для сжатия *in situ* были вытравлены сфокусированными ионными пучками галлия/ксенона с помощью двулучевых сканирующих микроскопов Tescan Solaris S9000 Ga FIB-SEM и FEI Gelios G4 UXe PFIB-SEM. Размеры микроколон были подобраны таким образом, чтобы соотношение диаметра к высоте составило 1:3 и во всем объеме микроколоны уровень радиационного повреждения был однороден. Сжатие микроколон проводилось в камере Tescan Solaris S9000 Ga FIB-SEM с использованием универсального устройства Alemnis Standard Assembly с одновременной записью процесса деформации с помощью СЭМ.

Результаты и их обсуждение

Как было показано ранее [5], облучение ДУО-сталей ионами Xe и Bi приводят к образованию аморфных латентных треков в частицах пирохлора, и при флюенсе $2x10^{12}$ $см^{-2}$ частицы являются полностью аморфными. Такой же эффект проявляется на карбидных частицах при облучении Bi. В облученной стали Eurofer ODS латентные треки были определены только в частицах карбида, в частицах Y_2O_3 латентные треки не фиксировались.

Косвенно о неустойчивости оксида иттрия к высоким уровням ионизации свидетельствуют данные рентгеновской дифракции от наноразмерного порошка Y_2O_3, согласно которым с увеличением дозы облучения наблюдается уширение основных пиков, что, вероятно, связано с увеличением аморфной составляющей. В то же время, металлическая матрица может препятствовать образованию треков [6]. При используемых параметрах облучения структурные изменения в диэлектрических частицах могут наблюдаться вдоль пробега ионов до ~6 микрон от поверхности.

Таким образом, испытания на сжатие микроколон высотой 4-5 мкм проводились на ДУО-сталях, в которых во всем объеме оксидные частицы находились в одном структурном состоянии: кристаллическом (необлученные стали/облученные 48 МэВ Ar), частично кристаллическом (с аморфными треками, после облучения Xe и Bi до флюенса $2x10^{12}$ $см^{-2}$) и в полностью аморфном состоянии (облучение Xe и Bi флюенсом свыше $2x10^{12}$ $см^{-2}$). Типичные деформационные кривые представлены на рис. 1.

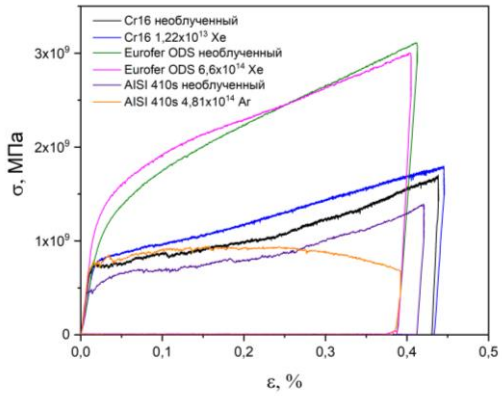


Рис. 1. Кривые сжатия для необлученных и облученных сталей

На рис. 2 представлены микроколоны на различных этапах сжатия. Для крупнозернистых сталей Cr16 и AISI 410S в процессе деформации в зависимости от кристаллографической ориентации зерен в пределах микроколоны формируются полосы сдвига, расположенные как под углом 45°, так и под другими углами. Для

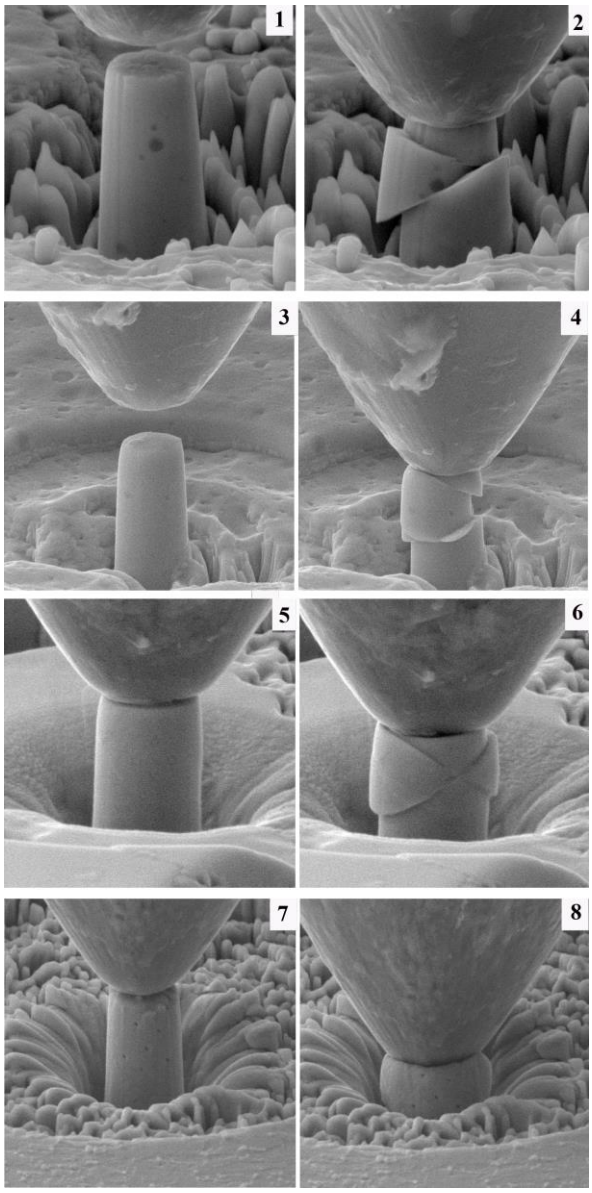


Рис. 2. Микроколоны до и во время сжатия: необлученная Cr16 сталь (1, 2); Cr16, облученная 150 МэВ Xe флюенсом $1.22x10^{13}$ $см^{-2}$ (3, 4); AISI 410S, облученная 150 МэВ Xe флюенсом $2x10^{14}$ $см^{-2}$ (5, 6); Eurofer ODS, облученная 150 МэВ Xe флюенсом $2x10^{14}$ $см^{-2}$ (7, 8)

Eurofer ODS, отличающейся мелкозернистой зеренной структурой, характерно равномерное сжатие микроколоны в процессе испытаний.

Показано, что облучение БТИ вне зависимости от типа и энергии иона приводит к радиационному упрочнению на ~15% для всех сталей. Данные результаты согласуются с полученными ранее данными с помощью стандартного метода наноиндентирования [7].

Исследования микроструктуры сталей после облучения методом рентгеновской дифракции свидетельствуют о перестройке дислокационной структуры феррита. Вероятно, радиационно-стимулированные изменения микроструктуры диэлектрических частиц в сталях не оказывает существенного влияния на механические свойства.

Заключение

Разработана методика проведения испытаний сжатием микроколон in situ из облученных БТИ сталей. Показано, что облучение ионами приводит к радиационному упрочнению вне зависимости от типа стали.

Работа была частично выполнена на базе оборудования Центра коллективного пользования «Визуализация высокого разрешения» Сколковского института науки и технологий.

Библиографические ссылки

1. Mukhopadhyay N.K., Paufler P. Micro- and nanoindentation techniques for mechanical characterisation of materials. *International materials reviews* 2006; 51(4): 209-245.
2. Hosemann P., Shin C., Kiener D. Small scale mechanical testing of irradiated materials. *Journal of Materials Research* 2015; 30(9): 1231-1245.
3. Monnet I., Grygiel C., Lescoat M.L., Ribis J. Amorphization of oxides in ODS steels/materials by electronic stopping power. *Journal of nuclear materials 2012*; 424(1-3): 12-16.
4. Skuratov V.A., Sohatsky A.S., O'Connell J.H., Kornieieva, K., Nikitina A.A., Neethling J.H., Ageev V.S. Swift heavy ion tracks in $Y_2Ti_2O_7$ nanoparticles in EP450 ODS steel. *Journal of Nuclear Materials* 2015; 456: 111-114.
5. Skuratov V.A., Uglov V.V., O'Connell J., Sohatsky A.S., Neethling J.H., Rogozhkin S.V. Radiation stability of the ODS alloys against swift heavy ion impact. *Journal of nuclear materials* 2013; 442(1-3): 449-457.
6. Mutali A.K., Ibrayeva A., Janse Van Vuuren A., O'Connell J., Korneeva E., Sohatsky A., et al. Swift heavy ions track in nanocrystalline $Y_4Al_2O_9$ and Y2Ti2O7. EFRE 2022: 20th International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter. Radiation defects: structure, formation, properties (October 2-8, 2022) Tomsk, Russia, Tomsk: Publishing House of IAO SB RA, p.425
7. Kornieieva K., Skuratov V., Sohatsky A., O'Connell J.H., Golovin Y., Korenkov V., Neethling J.H. Nanomechanical testing of ODS steels irradiated with 1 MeV/amu heavy ions. *Philosophical Magazine* 2016; 96(32-34): 3430-3441.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ТВЕРДОГО СПЛАВА Т15К6, ЛЕГИРОВАННОГО ЦИРКОНИЕМ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПЛАЗМЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Е.А. Крутилина, М.И. Терешко
Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь,
soldatenko@tut.by, makss.teress2015@gmail.com

Исследование посвящено изучению влияния легирования цирконием, выполненного с помощью воздействия компрессионными плазменными потоками (КПП), на окислительную стабильность поверхностных слоев титано-вольфрамового твердого сплава в условиях их высокотемпературного отжига в течение 20-180 минут при температуре 700°С. Окислительная стабильность оценивалась по удельному приросту массы образцов. Установлено, что данный показатель для легированных цирконием образцов ($4.5 \cdot 10^{-3}$ г/см^2 для обоих образцов) примерно на один порядок меньше такового для нелегированных образцов ($1.1 \cdot 10^{-2}$ и $2.3 \cdot 10^{-2}$ г/см$^{2)}$, модифицированных соответственно 5 и 7 импульсами КПП.

Ключевые слова: титано-вольфрамовый твердый сплав; компрессионные плазменные потоки; окислительная стабильность; высокотемпературный отжиг.

OXIDATIVE STABILITY OF T15K6 HARD ALLOY ALLOYED WITH ZIRCONIUM UNDER HIGH-ENERGY PLASMA IRRADIATION

Evgeniya Krutsilina, Maksim Tereshko
Belarusian State University, 4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus,
soldatenko@tut.by, makss.teress2015@gmail.com

The study is devoted to analysis of the effect of alloying with zirconium, performed by exposure by compressive plasma flows (CPF), on the oxidative stability of the titanium-tungsten hard alloy surface layers under conditions of their high-temperature annealing for 20-180 minutes at a temperature of 700°C. The oxidative stability was estimated from the specific weight gain of the samples. It has been established that the mentioned parameter for samples alloyed with zirconium ($4.5 \cdot 10^{-3}$ g/cm^2 for both samples) is approximately one order of magnitude less than that for unalloyed samples ($1.1 \cdot 10^{-2}$ and $2.3 \cdot 10^{-2}$ g/cm^2), modified with 5 and 7 CPF pulses, respectively.

Keywords: titanium-tungsten hard alloy; compressive plasma flows; oxidative stability; high temperature annealing.

Введение

Уникальный набор физико-механических свойств (высокая твердость, износостойкость, теплостойкость) обусловил широкое применение твердых сплавов на основе карбида титана и вольфрама в современной метало- и деревообработке, машиностроении в качестве режущих инструментов. Такой материал позволяет осуществлять обработку в условиях высоких скоростей резания, что, во-первых, приводит к интенсификации процесса резания, и, во-вторых, повышает качество обрабатываемых деталей. Однако в процессе резания при высоких скоростях температура в зоне контакта режущей кромки с обрабатываемым изделием достигает более 700°С. В таких условиях материал режущего инструмента вступает в интенсивное взаимодействие с кислородом воздушной атмосферы, что приводит к его окислительному изнашиванию и, как следствие, разрушению [1]. В рамках данного исследования предлагается оценить влияние высокоэнергетического плазменного воздействия на окислительную стабильность поверхностного слоя титано-вольфрамового твердого сплава при его одновременном легировании цирконием.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлся твердый сплав Т15К6 (WC-15TiC-6Co, вес.%) с покрытием из циркония (толщина около 2 мкм, наносилось методом вакуумно-дугового осаждения по технологии КИБ) и без него. Образцы обрабатывались 1, 3, 5, 7 импульсами компрессионных плазменных потоков (КПП) с использованием квазистационарного плазменного компрессора типа МПК компактной геометрии. Напряжение на системе конденсаторов составляло 4 кВ. Расстояние между поверхностью обрабатываемого образца и срезом электрода разрядного устройства составляло 8 см. Длительность импульса плазменного воздействия - 100 мкс. МПК работал в режиме «остаточного газа», при котором предварительно откачанная вакуумная камера заполнялась азотом до давления в 3 Торр. Высокотемпературный отжиг проводился на воздухе в муфельной печи при температуре 700°С в течение 20-180 минут. Исследование фазового состава модифицированных образцов твердого сплава проводилось на дифрактометре Ultima IV Rigaku в медном излучении (длина волны излучения 0.154178 нм) в геометрии параллельных пучков. Определение элементного состава исследуемых образцов твердого сплава методом РСМА осуществлялось с помощью микроанализатора Röntec, работающего совместно с растровым электронным микроскопом LEO 1455 VP. Взвешивание образцов твердого сплава Т15К6 без покрытия, с циркониевым покрытием до и после отжига осуществлялось на аналитических весах Radwag с точностью ±0.00005 г.

Результаты и их обсуждение

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, фазовый состав твердого сплава Т15К6 в исходном состоянии соответствует карбидам (Ti,W)C, WC и Co. В случае исследования образцов с циркониевым покрытием на дифрактограммах наблюдаются также интенсивные дифракционные максимумы циркония. В результате высокоэнергетической плазменной обработки объемная доля карбидной фазы WC снижается на 87-89%, (Ti,W)C - увеличивается на 78-84%, при этом выделяется вторая фаза W_2C, объемная доля которой варьируется в диапазоне от 4 до 12%. Аналогичная тенденция в изменении качественного фазового состава наблюдается и для образцов с циркониевым покрытием. Следует отметить, что при воздействии 1 и 3 импульсами КПП происходит легирование исходного карбида (Ti,W)C цирконием с формированием твердого раствора замещения (Ti,Zr,W)C.

Высокотемпературный отжиг образцов твердого сплава в воздушной атмосфере в течение 20-180 минут при температуре 700°С вызывает их окисление с выделением оксидных фаз WO_3, TiO_2 и $CoWO_4$, а также ZrO_2 для образцов с покрытием. По результатам расчета какой-либо зависимости объемных долей оксидных фаз от количества импульсов КПП и времени отжига не установлено.

Основной оксидной фазой является оксид вольфрама WO_3. Его формирование обусловлено протеканием следующих реакций [2, 3]:

$$WC+5/2O_2=WO_3+CO_2$$
$$(Ti,W)C+7/2O_2=WO_3+TiO_2+CO_2.$$

Возможны также следующие реакции с образованием указанного оксида:

$$(Ti,Zr,W)C+9/2O_2=TiO_2+WO_3+ZrO_2+CO_2$$
$$W_2C+4O_2=2WO_3+CO_2.$$

Фаза TiO_2 образуется в результате распада твердого раствора (Ti,W)C или (Ti,Zr,W)C при высокотемпературном окислении в соответствие с приведенными выше реакциями.

Реакция окисления кобальта до соединения $CoWO_4$ следующая [4]:

$$Co+WC+3O_2=CoWO_4+CO_2.$$

Следует отметить, что при высокотемпературном отжиге образцов твердого сплава, модифицированных 5 и 7 импульсами КПП, не наблюдается формирования ZrO_2, что связано с перераспределением циркония по глубине расплавленного слоя

в процессе воздействия КПП. Данный результат подтверждается результатами рентгеноспектрального микроанализа. Было установлено, что концентрация циркония на поверхности исследуемых образцов уменьшается от 23.57 до 0.75 ат.% с увеличением количества импульсов КПП от 1 до 7.

После высокотемпературного отжига исследуемых образцов твердого сплава Т15К6 прирост их удельной массы составляет от 1.1 10^{-2} до $3.5 \cdot 10^{-2}$ г/см^2, достигая минимального значения для образца, модифицированного 5 импульсами КПП ($1.1 \cdot 10^{-2}$ г/см^2). В случае отжига легированных цирконием образцов минимальный прирост удельной массы наблюдается для таковых, обработанных 5 и 7 импульсами КПП (для обоих образцов около $4.5 \cdot 10^{-3}$ г/см^2).

Согласно полученным данным, для нелегированных образцов твердого сплава минимальный прирост массы наблюдается после их обработки 5 импульсами КПП, а для легированных цирконием – после их модифицирования 5 и 7 импульсами. Следует отметить, что различие в приросте масс между образцами начинает быть заметным спустя 60 минут высокотемпературного отжига. Известно, что прирост массы образцов в результате высокотемпературного окисления подчиняется эмпирическому закону:

$$(\Delta m)^n = Kt,$$

где Δm – прирост массы на единицу площади поверхности образца; K – показатель скорости окисления; t – время высокотемпературного окисления; n – показатель степени.

С использованием математического пакета Origin был выполнен расчет показателей степени n и скорости окисления K для исследуемых образцов твердого сплава Т15К6. Установлено, что для образцов без покрытия коэффициент n находится в диапазоне значений от 0.47 до 0.64, т.е. коэффициент степенной аппроксимации близок к 0.5 и закон окисления носит параболический характер. Это позволяет сделать вывод о том, что основным механизмом окисления является диффузионный. Что касается легированных цирконием образцов твердого сплава, коэффициент n изменяется в диапазоне от 0.63 до 1.2. Такой результат указывает на преобладание либо диффузионного механизма окисления, либо такового, определяемого скоростью протекания фазовых превращений, в рассматриваемом случае. Согласно расчетам, показатель скорости окисления K принимает минимальное значение $3.5 \cdot 10^{-7}$ и $2.0 \cdot 10^{-8}$ г/(см^2·мин^2) соответственно для нелегированных образцов, отожженных после воздействия 5 импульсами КПП, и для легированных цирконием образцов, отожженных после обработки 7 импульсами.

Заключение

Выявлено, что легирование цирконием поверхностного слоя титановольфрамового твердого сплава в результате воздействия на него компрессионных плазменных потоков (КПП) приводит к повышению его окислительной стабильности, причем максимальная окислительная стабильность установлена для образцов, обработанных количеством импульсов КПП, большим 3.

Библиографические ссылки

1. Брюхов В.В. Повышение стойкости инструмента методом ионной имплантации. Томск: Изд-во НТЛ, 2003. 120 с.
2. Boxiang Wang, Zhenhua Wang, Juntang Yuan, Zengbin Yin. Effect of (Ti,W)C/TaC addition on the early oxidation behavior of surface layer of WC-Co cemented carbides. *Journal Corrosion Science* 2020; 174(6): 108857.
3. Макамбаева Ы.Ж., Сатывалдиев А.С. Термоокислительная стойкость сложного карбида (Ti,W)C синтезированного методом электроискрового диспергирования. *Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана* 2020; (4): 100-103.
4. Boxiang Wang, Zhenhua Wang, Juntang Yua, Zengbin Yin, Lei Huang, Kan Zheng. High temperature fracture mechanism of ultrafine WC-co cemented carbides containing (Ti,W)C. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 2021; (95): 105428.

ВЛИЯНИЕ МОЩНОГО ИМПУЛЬСНОГО ИОННОГО ПУЧКА НА ТОПОГРАФИЮ ПОВЕРХНОСТИ ПИРОГРАФИТА И КРЕМНИЯ

А.Е. Лигачев[1)], М.В. Жидков[1)], Г.В. Потемкин[3)],
С.К. Павлов[2)], В.А. Тарбоков[3)], Е.В. Голосов[2)]
[1)]*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,*
ул. Вавилова 38, Москва 119991, ГСП-1, Россия, carbin@yandex.ru
[2)]*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,*
пр. академика Семенова 1, Черноголовка 142432, Россия,
zhidkov@icp.ac.ru, golosov@icp.ac.ru
[3)]*Томский политехнический университет,*
ул. Ленина 2а, Томск 634050, Россия, ep.gvp@yandex.ru,

С помощью оптической (конфокальной) микроскопии изучено влияние на поверхностный слой пирографита и кремния мощного импульсного ионного пучка (МИИП) состава 70% C_n^+ + 30% H^+ (ускоряющем напряжении 200 ± 10 кВ, длительности импульса ~ 100 нс). В результате воздействия МИИП изменяется шероховатость поверхности пирографита без образования кратеров и формируются трещины. На поверхности кремния образуются кратеры в виде правильных шестигранников.

Ключевые слова: мощный импульсный ионный пучок; пирографит; кратер; шероховатость.

INFLUENCE OF A HIGH POWER ION BEAM ON THE TOPOGRAPHY AND STRUCTURE OF THE PYROGRAPHITE AND SILICON SURFACE

A.E. Ligachev[1)], M.V. Zhidkov[2)], G.V. Potemkin[3)],
S.K. Pavlov[3)], V.A. Tarbokov[3)], E.V. Golosov[2)]
[1)]*A.M. Prokhorov Institute of General Physics of the Russian Academy of Sciences,*
38 Vavilova Str., 119991 GSP-1 Moscow, Russia, carbin@yandex.ru
[2)]*Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry,*
Russian Academy of Sciences, 1 Academician Semenov Ave., 142432 Chernogolovka, Russia,
zhidkov@icp.ac.ru, golosov@icp.ac.ru
[3)]*Tomsk Polytechnic University, 2a Lenina Str., 634050 Tomsk, Russia, ep.gvp@yandex.ru*

Using optical (confocal) microscopy, the effect of a high-power pulsed ion beam (HPIB) of the composition 70% C_n^+ + 30% H^+ (accelerating voltage 200 ± 10 kV, pulse duration ~ 100 ns) on the surface layer of pyrographite and silicon was studied. As a result of the impact of MIIP, the roughness of the pyrographite surface changes without the formation of craters. Craters are formed on the silicon surface in the form of regular polygons.

Keywords: powerful pulsed ion beam; pyrographite; crater; roughness.

Введение

Механизм кратерообразования на поверхности таких конструкционных материалов как металлы, сплавы, а также кремний и графит после воздействии на них мощных импульсных ионных пучков (МИИП) изучается, но полное понимание этого явления пока отсутствует [1, 2]. Поэтому мы продолжаем проводить экспериментальные исследования, направленные на изучение влияния МИИП на приповерхностный слой конструкционных материалов, имеющих не только различную температуру плавления, но и структуру. Ранее нами были выполнены эксперименты по воздействию МИИП ионов углерода на поверхность магния [3], титана и его сплавов [4], а также нержавеющей стали [5].

В настоящей работе представлены результаты экспериментов по определению топографии и структуры поверхностного

слоя пирографита и кремния после воздействия на него МИИП. Пирографит обладает гладкой поверхностью, которую не нужно полировать, слоистой структурой, в нем практически отсутствует пористость. Кремний также имеет зеркальную и беспористую поверхность.

Материал и методика

Образцы пирографита и кремния размером 10 х 10 х 2 мм облучали на ускорителе “ТЕМП-4” [1] потоком ионов 70% C_n^+ + 30% H^+ при ускоряющем напряжении 200 ± 10 кВ, длительности импульса ~ 100 нс.

Морфологию поверхности и параметры шероховатости исследуемых материалов до и после обработки ионами исследовали с помощью лазерного конфокального микроскопа Optelics Hybrid (Lasertec).

Результаты и их обсуждение

Согласно данным конфокальной микроскопии воздействие МИИП не приводит к формированию кратеров на поверхности пирографита (рис. 1, 2). В результате воздействия МИИП на поверхности пирографита возникают участки темного цвета (рис. 2 а, б), для их идентификации в дальнейшем необходимо применение метода рамановской спектроскопии.

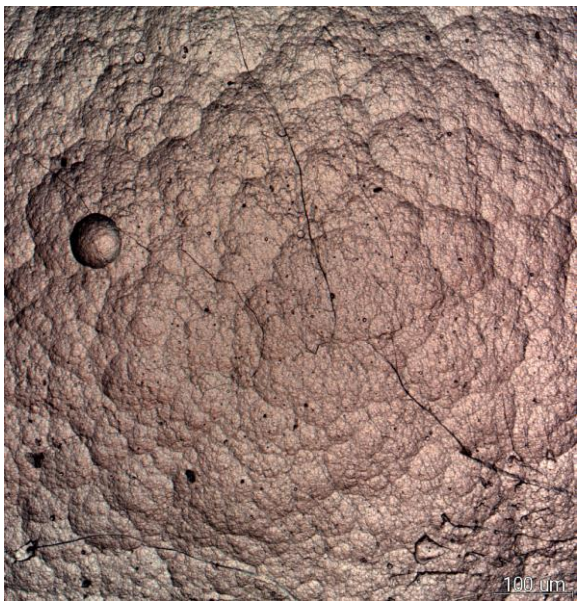


Рис. 1. Топография не облученной поверхности пирографита

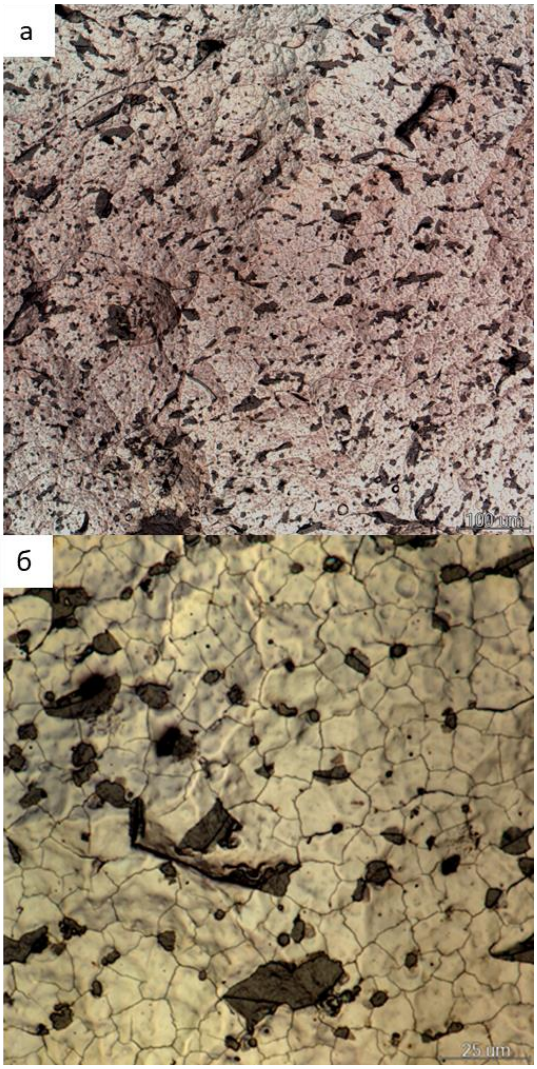


Рис. 2. Поверхность пирографита после облучения МИИП

Также после МИИП формируется разветвленная сеть микротрещин, которая свидетельствует о плавлении и последующей сверхбыстрой кристаллизации приповерхностного слоя.

Параметры шероховатости после поверхностной обработки возрастают, значение R_a увеличивается с 0.7 до 1.5 мкм (рис. 3). При этом после поверхностной обработки исчезает наношероховатость поверхности графита (рис. 4).

Что касается кремния, то после облучения МИИП на его поверхности формируются многокольцевые кратеры шестигранной формы (рис. 5). Причем стороны шестигранников имеют практически одинаковую длину. Поверхность кремния вне расположения кратеров остается гладкой,

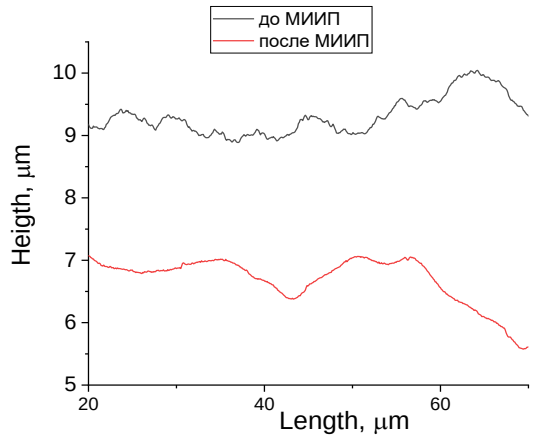


Рис. 3. Профиль шероховатости поверхности пирографита до (черная линия) и после (красная линия) облучения МИИП

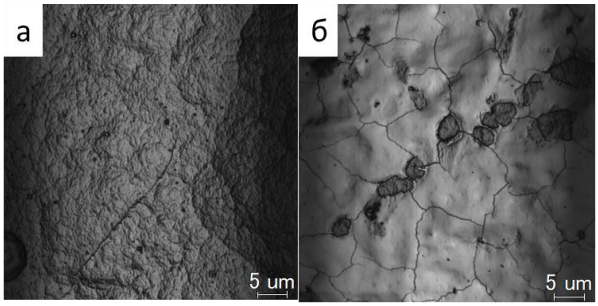


Рис. 4. Поверхность пирографита до (а) и после (б) облучения МИИП

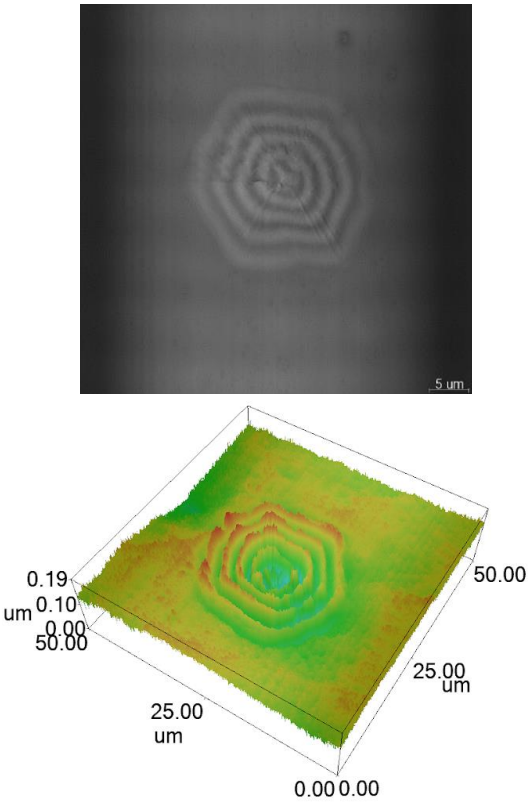


Рис. 5. Кратеры на поверхности кремния после воздействия МИИП

параметр шероховатости R_a составляет порядка 20 нм.

Работа выполнена в рамках государственного задания FSWW-2023-001-1.

Заключение

Выполнены эксперименты по обработке поверхности пирографита и кремния мощным импульсным пучком ионов 70% C_n^+ + 30% H^+. С помощью конфокального лазерного микроскопа проведено исследование поверхности обработанных материалов. На пирографите воздействие МИИП приводит к формированию трещин в поверхностном слое, при этом образование кратеров не обнаружено. На поверхности кремния форма кратеров правильная, в виде шестигранников.

Библиографические ссылки

1. Remnev G.E., Isakov I.F., Opekounov M.S., Kotlyarevsky G.I., Kutuzov V.L. et al. High power ion beam sources for industrial application. *Surface and coatings technology* 1997; (96): 103-109.
2. Shulov V.A., Nochovnaia N.A., Remnev G.E. The effect of crater creation on the fatigue strength and corrosion resistance of steels and titanium alloys irradiated by high-power pulsed ion beams. *Surface and Coatings Technology* 2002; 158-159: 488-93.
3. Потемкин Г.В., Лигачев А.Е., Жидков М.В., Колобов Ю.Р., Ремнев Г.Е., Газизова М.Ю., Божко С.А., Буреев О.А. Изменение рельефа поверхности магния под действием мощного импульсного ионного пучка. *Физика и химия обработки материалов* 2015; (4): 5-9.
4. Zhidkov M.V., Ligachev A.E., Kolobov Yu.R., Potemkin G.V., Remnev G.E. Effect of High-Power Ion Beams on the Surface Topography and Structure of the Subsurface Layer of Submicrocrystalline Titanium Alloys. *Russian journal of non-ferrous metals* 2019; (60): 590-597.
5. Zhidkov M.V., Ligachev A.E., Golosov E.V., Gazizova M.Y., Pavlov S.K., Remnev G.E. Study of craters formed on surface of AISI 321 stainless steel after high power ion-beam exposure. *Vacuum* 2022; (198): 110852.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ РАССЕИВАЮЩИХ МАССИВОВ ДЕФЕКТОВ В СТЕКЛЕ

О.Р. Людчик, М.В. Лобанок
Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, Lyudchik@bsu.by

Проведены исследования влияния плотности записи оптических пробоев на пропускание оптического стекла. Наносекундными лазерными импульсами (излучаемыми лазерной системой Nd:YAG, λ=1064 нм и $W_{имп}$=10-20 мДж) в оптическом стекле марки К8 сформированы массивы дефектов с разной степенью заполнения и различным количеством слоёв. Сформированные массивы изучены методом оптической микроскопии. Влияние параметров лазерной записи дефектов на интенсивность пропускания изучена с помощью лазера и спектрофотометра S100.

Ключевые слова: лазерная обработка; стекло; наносекундное облучение; оптические свойства.

PHOTOELECTRIC CHARACTERISTICS OF BARRIER STRUCTURES 3C-SiC/Si

O.R. Lyudchik, M.V. Lobanok
Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, Lyudchik@bsu.by

The influence of optical breakdown recording density on the transmission of optical glass has been studied. Nanosecond laser pulses (radiated by the Nd:YAG laser system, λ=1064 nm and Wimp=10-20 mJ) formed arrays of defects with different degrees of filling and different number of layers in K8 optical glass. The formed arrays were studied by optical microscopy. The influence of the parameters of laser writing of defects on the transmission intensity was studied using a laser and an S100 spectrophotometer.

Keywords: laser treatment; glass; nanosecond irradiation; optical properties.

Введение

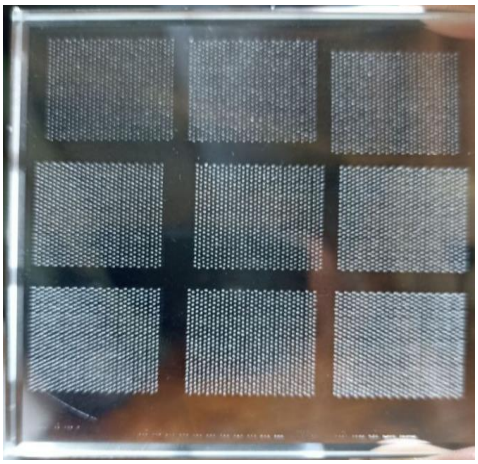
В настоящее время различные оптические диффузоры широко используются в различных приборах оптоэлектроники, где возникает необходимость создания пучка света с заданными параметрами [1, 2]. К таким приборам можно отнести как жидкокристаллические (ЖК) дисплеи, так и различные проекционные системы. В отличие от матовой плёнки, диффузоры позволяют управлять параметрами рассеяния света, что используется для увеличения эффективности излучения светодиодов, полупроводниковых лазеров и других источников. Поскольку ЖК-дисплеи не могут самостоятельно излучать свет, то для создания видимого изображения требуется использование задней подсветки, которая преобразуется из точечного или линейного источника света с помощью модуля задней подсветки.

С другой стороны, оптические рассеиватели могут быть использованы для преобразования интенсивности светового луча в заданный шаблон [2, 3]. В зависимости от используемого метода рассеивания оптические рассеиватели подразделяются на объемные и рельефные.

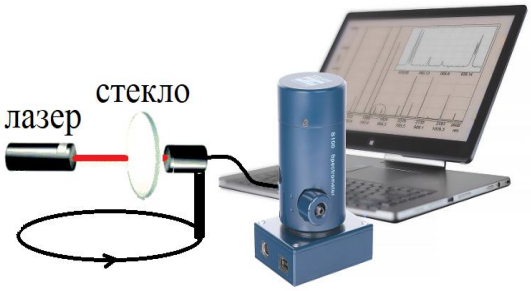
Материалы и методы исследования

Массивы дефектов формировали в оптическом стекле марки К8 размером 80x80x10 мм. Лазерную обработку проводили с помощью лазерной системы Nd:YAG, λ=1064 и $W_{имп}$=10-20 мДж. Интенсивность лазерного излучения контролировалась с помощью Thorlabs PM100USB. В работе изучались массивы,

приведённые на рис. 1а и содержащие от 1 до 6 слоёв дефектов. Первый слой массива дефектов формировался в 2 мм от нижнего края стекла. Дефекты в плоскости слоя находятся в центрах равносторонних треугольников на расстоянии 675 мкм. Они были созданы с разными энергиями накачки (8, 8.3, 8.6) Дж что соответствует энергиям генерации (16.6, 19.5, 12.2) мДж. Расстояние между соседними слоями дефектов задавалось таким образом, чтобы расстояние между центрами дефектов составляло не менее1мм.



(а)



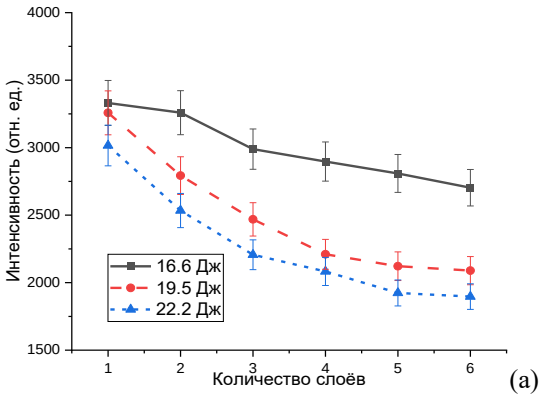
(б)

Рис. 1. а – массивы микродефектов, сформированных с разными энергиями накачки (8, 8.3, 8.6 Дж) и количеством слоёв (1-3 слоя); б – схема измерительной установки интенсивности пропускания с угловым разрешением, используемой для измерения рассеяния на дефектах

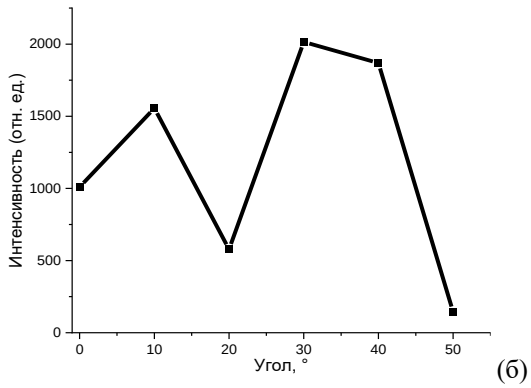
Измерения интенсивности пропускания и отражения измерены с помощью измерительного стенда. Принципиальная схема измерения приведена на рис. 1б. На столе размещены лазер с длиной волны λ~ 680 нм, мощностью 0.6 мДж и неподвижный предметный столик с закреплённым образцом, а также подвижный световод спектрофотометра S100.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 изображены зависимости интенсивности проходящего излучения от количества слоёв в массиве дефектов и угла падения излучения на дефект. На одном слое происходит снижение до 20% интенсивности.



(а)



(б)

Рис. 2. Зависимость интенсивности проходящего излучения: а – от количества слоёв с дефектами; б – от угла прохождения в одном дефекте.

При увеличении количества слоёв дефектов интенсивность проходящего излучения снижается в 2 раза. При этом в многослойной системе наблюдается хорошая равномерность (разница не более 5%), поскольку слои формировались строго друг над другом, таким образом, чтобы между областями пробоя оставались промежутки без точек рассеяния. Из зависимости интенсивности (рис. 2а) следует, что варьирование энергией лазерных импульсов приводит к изменению рассеяния излучения. Увеличение энергии приводит к изменению структурных характеристик массивов дефектов, а именно к увеличению размера дефектов от 0.2 до

0.3 мм по осям x, y, а также от 0.4 до 0.6 мм по оси z. Увеличение плотности записи дефектов приводит к снижению интенсивности пропускания (от 4200 отн.ед при 20% заполнения до 3120 отн ед. при 30%), а также к изменению равномерности рассеяния по площади массива (снижение разницы интенсивности пропускания излучения до 5%).

С помощью измерительной системы были проведены измерения рассеяния в зависимости от стороны, с которой излучение попадает на дефект. Для этого в стеклянном цилиндре был сформирован дефект. Результаты измерения коррелируют с литературными [4]. В исследовании [4] показано, что геометрия раасеивающей точки оказывает определяющее влияние на оптические характеристики системы. Стоит отметить, что влияние геометрии дефекта на равномерность рассеяния все ещё недостаточно изучено.

Заключение

Сформированы многослойные массивы лазерных дефектов в оптическом стекле с различными размерами областей микропробоя внутри слоя в диапазоне от 0.2 до 0.3 мм по осям x, y, а также от 0.4 до 0.6 мм по оси z. Показано влияние условий лазерной обработки на пропускание света. Характеристики сформированных диффузоров зависят от структурных характеристик массивов. Варьирование плотностью массива дефектов и количеством слоёв позволяет прецизионно управлять интенсивностью пропускания и рассеяния излучения, а также повысить однородность рассеяния.

Исследования выполнены в рамках задания 1.16 ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций» на 2021-2025 гг., подпрограмма «Фотоника и ее применение», № ГР 20212701.

Библиографические ссылки

1. Hu J., Zhou Y., Sheng X. Optical diffusers with enhanced properties based on novel polysiloxane CeO_2 PMMA fillers. *J. Mater. Chem. C* 2015; 3(10): 2223-2230.
2. Huang T.C., et al. Fast fabrication of integrated surface-relief and particle-diffusing plastic diffuser by use of a hybrid extrusion roller embossing process. *Opt. Express*, 2008; 16(1): 440-447.
3. Singh A. K., et al., Exploiting scattering media for exploring 3D objects. *Light: Sci. Appl.*, 2017; (6): e16219.
4. Alqurashi T., Alhosani A., Dauleh M., Yetisen A.K., Butt H. Laser inscription of pseudorandom structures for microphotonic diffuser applications. *Nanoscale* 2018; 10: 7095-7107.

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ИОННО-ИНДУЦИРОВАННОГО МИКРОРЕЛЬЕФА НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА

О.М. Марченко[1), 3)], А.П. Яковлев[3)], Д.К. Миннебаев[1), 2)], Д.С. Киреев[1), 2)], А.А. Шемухин[1)], А.П. Евсеев[1)], А.С. Ерофеев[3)], А.Д. Шпорин[1), 2)]
[1)]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына, Ленинские горы 1, Москва 119991, Россия, oleg.marchenko.99@bk.ru minnebaev.dk17@physics.msu, dmtr.kireeff6497@yandex.ru, shemuhin@gmail.com, ap.evseev@physics.msu.ru, shporin.ad16@physics.msu.ru*
[2)]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1, Москва 119991, Россия,*
[3)]*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский пр. 4, Москва 119049, Россия, iakovlev.ap@misis.ru, Erofeev.AS@misis.ru*

Объектом исследования являлись образцы полидиметилсилоксана. В работе проводились эксперименты по модифицированию поверхности ПДМС пучками атомарных и кластерных ионов аргона с энергиями до 10 кэВ. Угол падения ионного пучка составлял 60˚ и 0˚, флюенс облучения составлял от 10^{15} до 10^{16} ион/см^2. В результате облучения на поверхности образовывался микрорельеф, характерные размеры, интенсивность и упорядоченность которого зависели от параметров ионного пучка. Топография поверхности исследовалась методами атомно-силовой и оптической микроскопии. Описаны основные процессы, предположительно влияющие на формирование микрорельефа, Представлены данные о параметрах возникающего микрорельефа, сделаны выводы о соответствии полученных данных описанной модели взаимодействия низкоэнергетичного ионного пучка с полимерной мишенью.

Ключевые слова: модификация поверхности ионно-пучковыми методами; пучки кластерных ионов; атомно-силовая микроскопия; полимеры.

FEATURES OF THE FORMATION OF ION-INDUCED MICRORELIEF ON THE SURFACE OF POLYDIMETHYLSILOXANE

O.M. Marchenko[1), 3)], A.P. Yakovlev[3)], D.K. Minnebaev[1), 2)], D.S. Kireev[1), 2)], A.A. Shemukhin[1)], A.P. Evseev[1)], A.S. Erofeev[3)], A.D. Shporin[1), 2)]
[1)]*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, oleg.marchenko.99@bk.ru, minnebaev.dk17@physics.msu, dmtr.kireeff6497@yandex.ru, shemuhin@gmail.com, ap.evseev@physics.msu.ru, shporin.ad16@physics.msu.ru*
[2)]*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*
[3)]*NUST MISIS, Moscow, Russia, iakovlev.ap@misis.ru, Erofeev.AS@misis.ru*

The object of the study were samples of polydimethylsiloxane. The samples were tablets with a diameter of up to 8 mm and a height of up to 3 mm. Experiments were carried out to modify the PDMS surface with beams of atomic and cluster argon ions with energies up to 10 keV. The angle of incidence of the ion beam was 60 and 0, the irradiation fluence ranged from 1015 to 1016 ions/cm2. As a result, an ion-induced microrelief was formed on the surface, the characteristic dimensions, intensity and ordering of which depended on the parameters of the ion beam. Such a microrelief can have a great influence on the surface properties of the material, such as hydrophilicity, hydrophobicity, biocompatibility, etc. The microrelief was studied by atomic force and optical microscopy. The main processes presumably influencing the formation of the microrelief are described, data on the parameters of the emerging microrelief are presented, conclusions are drawn about the correspondence of the data obtained to the described model of interaction of a low-energy ion beam with a polymer target.

Keywords: ion beams; cluster ion beams; atomic force microscopy; polymers.

Введение

Существует большое количество способов модифицирования поверхности, в их числе механические методы (шлифовка), травление (химическое или плазменное), осаждение из раствора и др. Ионно-пучковая обработка поверхности образца выделяется среди всех других методов, т.к. позволяет реализовывать широкий спектр изменений в образце, варьируя большое число параметров: тип ионов, их энергию, флюенс, ток пучка и угол падения на поверхность. Таким образом, облучение полимеров ускоренными ионами может использоваться для изменения их свойств, что находит применение, например, при производстве электроники и медицинских материалов.

Полидиметилсилоксан – это силиконовый полимер, который широко используется в различных отраслях, включая медицину, электронику, косметику и технику. ПДМС часто используется для изготовления микрофлюидных устройств, микрочипов и других электронных компонентов. Основные свойства ПДМС включают в себя [1]:

- Термостабильность: ПДМС обладает очень высокой термостабильностью и может выдерживать температуры до 300 градусов Цельсия.
- Биосовместимость: ПДМС является биосовместимым материалом и может использоваться в медицине для создания имплантатов.
- Инертность: ПДМС является инертным материалом и не реагирует с большинством химических веществ.
- Устойчивость к радиации: ПДМС обладает высокой устойчивостью к радиации и может использоваться в космических приложениях.

ПДМС относится к классу сшивающихся полимеров [2] и в этой связи процессы сшивания, сопровождающиеся отверждением и охрупчиванием приповерхностных слоёв, протекают в нем при обработке ионным пучком весьма интенсивно. Механизм протекания таких процессов подробно рассмотрен в [3, 4].

Из-за сшивания и силикатизации обработанного полимера в поверхностном слое возникают напряжения. Напряжения достаточно сильны, чтобы вызвать деформацию толстого поверхностного слоя толщиной в микроны и десятки микрон. Эти деформации приводят к причудливой морфологии поверхности полимерных материалов после обработки ионным пучком.

Методика эксперимента

Исходные образцы представляли собой гладкие пластины из полидиметилсилоксана Dow Corning Sylgard 184. В ходе выполнения работы производилось облучение исходных гладких образцов из ПДМС пучками атомарных и кластерных ионов аргона с энергиями до 10 кэВ. Облучения проводились на низкоэнергетическом имплантере и ускорителе газовых кластерных ионов, входящих в состав ЦКП «Ускорительный комплекс МГУ». В процессе облучения варьировался флюенс облучения и угол падения пучка на плоскость образца.

Для контроля топографии поверхности применялся метод полуконтактной атомно-силовой микроскопии. Измерения проводились на эталонном образце, для определения начального рельефа поверхности до ионно-пучковой обработки, и для каждого из облученных образцов. Кроме того, для контроля изменений применялась оптическая микроскопия.

Результаты и их обсуждение

Для образца, облученного атомарными ионами аргона с энергией 8 кэВ под углом падения пучка 60°, с флюенсом 10^{15} ион/см^2 АСМ изображение характерного вида рельефа приведено на рисунке 1 (а). Наблюдалось образование доменной структуры «вспучивания», рельеф имел выраженную пространственную направленность, что свидетельствует о зависимости направления образовавшихся «волн» от направления ионного пучка.

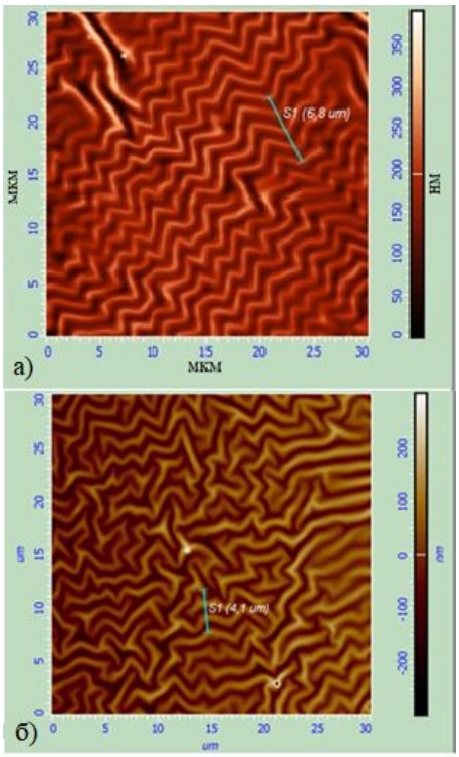


Рис. 1. АСМ изображение поверхности облученных образцов

Для образца, облученного атомарными ионами аргона с энергией 8 кэВ под углом падения пучка 60˚, с флюенсом $5 \cdot 10^{15}$ ион/см^2 АСМ изображение характерного вида рельефа приведено на рисунке 1 (б). Характер рельефа довольно заметно изменился с увеличением флюенса. Интенсивность же рельефа изменилась мало.

Для образца, облучение которого проводилось кластерными ионами аргона энергией 8 кэВ, флюенс облучения 10^{15} ион/см^2. АСМ исследование не показало существования на образце характерного рельефа. При исследовании в оптическом микроскопе было выявлено образование на поверхности образца характерных температурных трещин, оптическая микрофотография образца приведена на рис. 2.

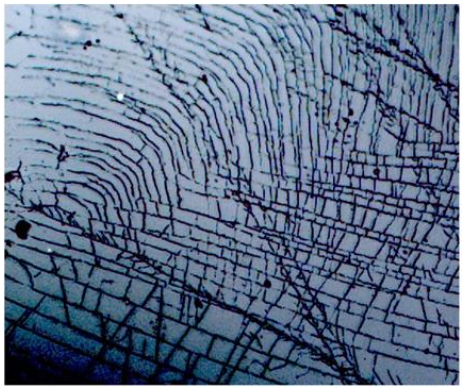


Рис. 2. Оптическое изображение трещин на поверхности облученных образцов

Заключение

Образование микрорельефа при ионно-пучковой обработке ПДМС связано с процессами сшивания и силикатизации. При увеличении коэффициента распыления эти процессы играют меньшую роль, в связи с чем микрорельеф не образуется

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, соглашение № 075-15-2021-1353.

Библиографические ссылки

1. Ubong Eduok, Omar Faye, Jerzy Szpunar. Recent developments and applications of protective silicone coatings: A review of PDMS functional materials. *Progress in Organic Coatings* 2017; 111: 124-163.
2. Moon M.W., Lee S.H., Sun J.Y. Wrinkled hard skins on polymers created by focused ion beam. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2007; 104(4): 1130-3.
3. Kondyurin, M. Bilek (Eds.) Ion Beam Treatment of Polymers (Second Edition), Elsevier, Oxford. 2015.
4. Оджаев В.Б., Козлов И.П., Попок В.Н. и др. Ионная имплантация полимеров. Минск: Белгосуниверсит, 1998: 197 с.

ВОЗДЕЙСТВИЕ УФ ЛАЗЕРНЫХ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА ПОВЕРХНОСТЬ ХРОМОВОЙ БРОНЗЫ

С.И. Миколуцкий, Т.В. Малинский, Р.Р. Хасая, Ю.В. Хомич
Институт электрофизики и электроэнергетики РАН,
Дворцовая наб. 18, Санкт-Петербург 191186, Россия, mikolserg@mail.ru

Исследовано воздействие наносекундных импульсов Nd:YAG-лазера с длиной волны 355 нм на поверхность хромовой бронзы. Обнаружено образование субмикронных шарообразных структур в диапазоне плотностей энергии в импульсе от 0.15 до 1.85 Дж/см^2. Представлена зависимость концентрации хрома в приповерхностном слое хромовой бронзы после лазерной обработки от плотности энергии излучения в импульсе. Обнаружена некоторая корреляция между пространственной плотностью полученных структур и концентрацией хрома у поверхности сплава. Показано, что максимальная концентрация хрома в приповерхностном слое и наибольшее количество субмикронных структур достигаются при 0.85 Дж/см^2. Полученная корреляция пространственной плотности субмикронных структур и концентрации хрома в приповерхностном слое позволяет сделать выводы о возможном механизме возникновения шарообразных структур.

Ключевые слова: лазерная обработка; наносекундные импульсы; УФ диапазон; бронза; субмикронные структуры; концентрация хрома.

INFLUENCE OF UV LASER NANOSECOND PULSES ON THE SURFACE OF CHROMIUM BRONZE

Sergey Mikolutskiy, Taras Malinskiy, Radmir Khasaya, Yury Khomich
Institute for Electrophysics and Electric Power RAS,
18 Dvortzovaya Nab., 191186 Russia, Sankt-Peterburg, mikolserg@mail.ru

The effect of nanosecond pulses generated by a Nd:YAG laser at the third harmonic with a wavelength of 355 nm on the surface of chromium bronze has been studied. The original samples had traces of mechanical processing in the form of a small-scale structure with a characteristic size of several micrometers and a large-scale structure with a size of about 50 μm. Scanning electron microscopy revealed the formation of submicron spherical structures in the range of pulse energy densities from 0.15 to 1.85 J/cm^2. Moreover, the diameter of the spherical top was about 600 nm, and the length of the leg-stand was about 1 μm. Studies of the elemental composition of the irradiated surface using energy-dispersive X-ray spectroscopy made it possible to obtain the dependence of the chromium concentration in the near-surface layer of chromium bronze on the energy density of laser radiation per pulse. A certain correlation was found between the spatial density of the obtained structures and the chromium concentration near the alloy surface. It is shown that the maximum concentration of chromium in the near-surface layer and the largest number of submicron structures per unit area are achieved at 0.85 J/cm^2. It is assumed that the increase in the concentration of chromium at a certain energy density is associated with different melting and boiling points of copper and chromium, when the first material is already removed from the surface, and the second one still remains. The obtained correlation of the spatial density of submicron structures and the concentration of chromium in the near-surface layer allows us to draw conclusions about the possible mechanism of the formation of spherical structures. This occurs due to the concentration of particles of more refractory chromium at the tops of spherical structures and the removal of low-melting copper around such structures by means of numerous nanosecond laser pulses.

Keywords: laser treatment; nanosecond pulses; UV range; bronze; submicron structures; chrome concentration.

Введение

Хромовая бронза является низколегированным медным сплавом с высокой электро- и теплопроводностью, обладает жаропрочностью и коррозионной стойкостью. Благодаря своим эксплуатационным и механическим свойствам широко применяется в атомной энергетике, металлургии, электронике и электротехнике, авиакосмическом машиностроении. Для обработки такого рода материалов хорошо зарекомендовали себя наносекундные лазеры с достаточно короткой длиной волны излучения УФ диапазона при использовании простого метода прямого лазерного микро- и наноструктурирования [1-3].

Методика эксперимента

В работе исследуется воздействие наносекундных лазерных импульсов ультрафиолетового диапазона (355 нм) на поверхность хромовой бронзы. Для обработки материала используется Nd:YAG-лазер на третьей генерируемой гармонике с длительностью импульсов 10 нс при частоте следования 100 Гц. Схема экспериментальной установки аналогична используемой в работах [2, 4]. Во избежание сильного окисления образцы помещались в герметичную камеру с возможностью откачки воздуха.

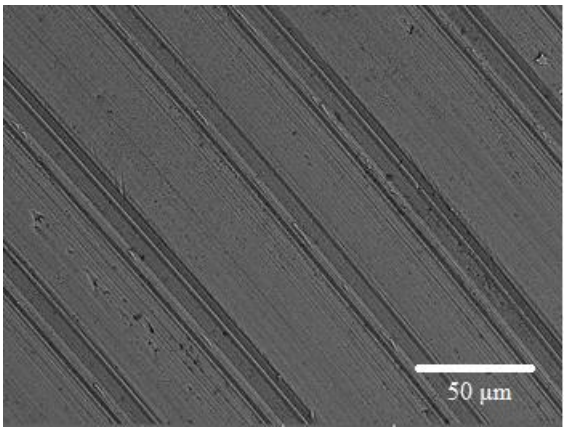
Для исследования поверхности обработанных образцов использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с возможностью анализа элементного состава.

Результаты и их обсуждение

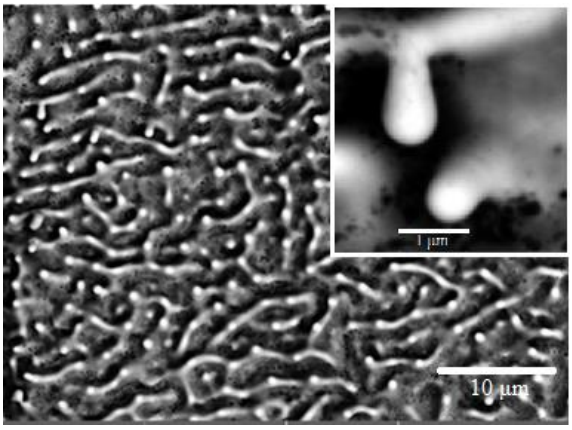
Изображение исходной поверхности хромовой бронзы, полученное с помощью СЭМ, показано на рисунке 1а. Видно, что материал после механической обработки с мелкомасштабной структурой с размером несколько микрометров и крупномасштабной – размером около 50 мкм.

Образцы обрабатывались в диапазоне плотностей энергии от 0.1 Дж/см^2 до 1.9 Дж/см^2 (8 точек) в режиме сканирования лазерным пучком по поверхности материала. Были обнаружены новые субмикронные образования в виде шарообразных структур на ножках (так называемые микроджеты), расположенных на протяженных холмообразных структурах в виде бороздок, расстояние между которыми составляет несколько микрометров друг от друга (рис. 1б). Причем плотность таких структур-микроджетов изменялась в исследуемом диапазоне энергий: при 0.25 Дж/см^2 наблюдалось несколько структур на 100 мкм^2, наибольшая плотность структур наблюдалась при 0.85 Дж/см^2 (рис. 1б), далее с увеличением энергии количество структур уменьшалось.

Из увеличенной вставки на рисунке 1б видно, что полученные структуры имеют форму застывших капель на ножках. Размер верхней сферической части субмикронной структуры составлял 500-700 нм, длина ножки-подставки была около 1 мкм, а ее диаметр у различных структур изменялся в диапазоне от 400 до 600 нм.



(а)



(б)

Рис. 1. СЭМ изображения поверхности хромовой бронзы (а) исходной и (б) после обработки Nd:YAG-лазером при плотности энергии 0,85 Дж/см^2 со вставкой с десятикратным увеличением (правый верхний угол)

С точки зрения элементного анализа наблюдалась некоторая корреляция концентрации хрома в приповерхностном слое и пространственной плотности новых структур (рис. 2). Из рисунка 2 видно, что с увеличением плотности энергии лазерного излучения до 0.85 Дж/см^2 росла концентрация хрома в приповерхностном слое. То же самое происходило и с количеством микроджетов на единицу площади. При увеличении плотности энергии до

1.85 Дж/см^2 концентрация хрома уменьшалась, как и концентрация исследуемых субмикронных структур.

Неравномерное удаление элементов хромовой бронзы с поверхности материала при лазерном облучении с плотностью энергии около 1 Дж/см^2, возможно, связано с более низкой температурой плавления меди (1085ºС) по сравнению с хромом (1907ºС), когда один материал уже удаляется с поверхности, а другой еще остается. При увеличении энергии лазерного излучения происходит значительный перегрев поверхности, которого достаточно для удаления как меди, так и хрома, поэтому его относительная концентрация снижается (см. рис. 2).

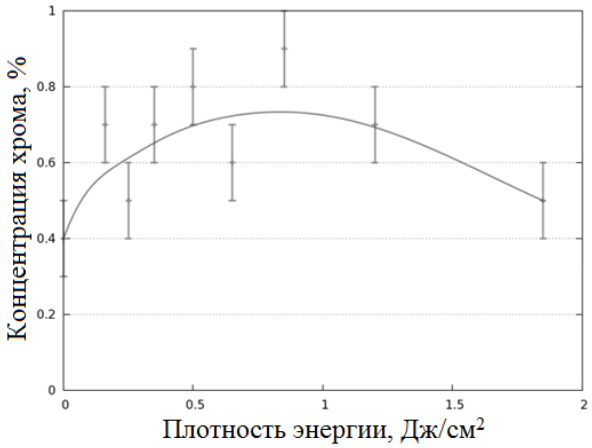


Рис. 2. Экспериментальная зависимость концентрации хрома в приповерхностном слое хромовой бронзы, обработанной наносекундными импульсами Nd:YAG-лазера, от плотности энергии излучения в импульсе

Описанная корреляция пространственной плотности микроджетов и концентрации хрома в приповерхностном слое материала позволяет сделать предположение о механизме возникновения таких субмикронных структур за счет сосредоточения частиц более тугоплавкого хрома в вершинах шарообразных структур и удалении легкоплавкой меди вокруг таких структур посредством многочисленных лазерных наносекундных импульсов.

Причем такая лазерная обработка бронзы позволяет изменять адгезионные свойства при диффузионно-сварном соединении с разнородными материалами [3]. Механические испытания их сварного соединения продемонстрировали улучшение предела прочности более 10 % [3]. Такое улучшение свойств после лазерной обработки поверхности можно объяснить созданием ультра-мелкозернистой структуры материала в зоне сварного шва, обеспечивающей более активную диффузию по границам зёрен и облегчающей пластическую деформацию.

Заключение

В работе исследовано взаимодействие наносекундных лазерных импульсов УФ диапазона с поверхностью хромовой бронзы. Выявлено формирование субмикронных структур в виде застывших капель на ножках-подставках при плотности энергии в импульсе от 0.15 до 1.85 Дж/см^2. Экспериментально исследована зависимость концентрации хрома в приповерхностном слое облученного участка хромовой бронзы от плотности энергии излучения. Показано, что максимальная концентрация хрома 0.9 % соответствует наибольшей плотности (около 20 шт. на 100 мкм^2) субмикронных структур при плотности энергии 0.85 Дж/см^2.

Библиографические ссылки

1. Малинский Т.В., Рогалин В.Е., Ямщиков В.А. Пластическая деформация меди и ее сплавов при воздействии наносекундным УФ лазерным импульсом. *Физика металов и металловедение* 2022; 123(2): 192-199.
2. Железнов В.Ю., Малинский Т.В., Миколуцкий С.И., Рогалин В.Е., Филин С.А., Хомич Ю.В., и др. Деформационные процессы на поверхности никелевого сплава при воздействии наносекундными лазерными импульсами. *Деформация и разрушение материалов* 2021; (2): 15-20.
3. Вашуков Ю.А., Демичев С.А., Еленев В.Д., Малинский Т.В., Миколуцкий С.И., Хомич Ю.В., и др. Лазерная обработка поверхности металлических сплавов для диффузионной сварки. *Прикладная физика* 2019; (1): 82-87.
4. Khomich Yu.V, Mikolutskiy S.I. Preliminary laser treatment of materials for diffusion bonding in space and aviation technologies. *Acta Astranautica* 2022; 194: 442-449.

СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЯ, ГИПЕРДОПИРОВАННОГО АТОМАМИ ИНДИЯ И МЫШЬЯКА: ЭФФЕКТ ЭЛЕКТРОННОЛУЧЕВОГО ОТЖИГА

О.В. Мильчанин[1)], Ф.Ф. Комаров[1)], М.А. Моховиков[1)], И.С. Роговая[1)], И.Н. Пархоменко[2)], Н.Н. Коваль[3)], А.Д. Тересов[3)], О.В. Королик[2)], E. Wendler[4)]

[1)]*Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко», ул. Курчатова 7, Минск 220045, Беларусь*
[2)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь*
[3)]*Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический 2/3, Томск 634055, Россия*
[4)]*Friedvich-Schiller-Universität, 1 Max-Wien-Platz, D-07743 Jena, Germany*

Впервые использован импульсный микросекундный электронный отжиг (E = 7 - 15 кэВ) для гипердопирования кремния имплантацией ионами индия и мышьяка. Концентрация внедренных атомов In и As составляла ~ 6.5 ат.%. Результаты просвечивающей электронной микроскопии выявили формирование протяженного слоя (толщиной порядка 20 мкм) вторичных дефектов структуры различного дислокационного типа после электронного отжига. Методом резерфордовского обратного рассеяния ионов He^+ исследовано перераспределение внедренной примеси в условиях расплавления слоя Si электронным пучком и при твердофазном отжиге. Для ряда режимов отжига методом комбинационного рассеяния света обнаружено формирование нанокристаллов InAs. Определено влияние режимов электронного отжига на коэффициенты отражения света в видимом и ближнем ИК – диапазонах.

Ключевые слова: кремний; ионная имплантация; индий; мышьяк; электронный отжиг.

STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF SILICON HYPERDOPED WITH INDIUM AND ARSENIC: EFFECT OF ELECTRON BEAM ANNEALING

O.V. Milchanin[1)], F.F. Komarov[1)], M.A. Mokhovikou[1)], I.S. Rahavaya[1)], I.N. Parkhomenko[2)], N.N. Koval[3)], A.D. Teresov[3)], O.V. Korolik[2)], Elke Wendler[4)]

[1)]*Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Belarusian State University, 7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus*
[2)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus*
[3)]*Institute of Hight-Current Electronics SS RAS, 2/3 Akademichesky Ave., 634055 Tomsk, Russia*
[4)]*Friedvich-Schiller-Universität, 1 Max-Wien-Platz, D-07743 Jena, Germany*

For the first time, the pulse microsecond electron annealing (EA) (E = 7 - 15 keV) has been used for hyperdoping of silicon with ion-implanted indium and arsenic. The concentration of implanted impurities amounts to ~ at.6.5%. The results of TEM measurements indicated on the formation of extended layer (thickness of the order of 20 μm) of secondary defects such as dislocations of different type after EA. Redistributions of implanted atoms in the case of silicon layer melting and in the solid phase have been studied. The formation of InAs nanocrystal was observed by Raman spectroscopy for a few regimes of EA. The effect of EA regimes on light reflectance from the hyperdoped silicon in visual and near-infrared ranges was determined.

Keywords: silicon; ion implantation; indium; arsenic; electron beam annealing.

Введение

Кремний является полупроводником с низкой квантовой эффективностью межзонной излучательной рекомбинации, что затрудняет его использование в оптоэлектронике. Кремний в качестве материала солнечных элементов пропускает инфракрасную (ИК) часть солнечного спектра в диапазоне~ 1.1 – 3.0 мкм, что составляет около 30% от общего потока солнечной энергии [1], также кремниевые фотоприемники нечувствительны в области трех основных полос волоконно-оптической связи [2]. В последнее время опубликован

ряд работ [3-4] по созданию светоизлучающих структур на основе нанокристаллов полупроводников с прямой запрещенной зоной: A^3B^5 (InAs, InSb, GaSb) в матрице Si и A^2B^6 (ZnSe, ZnO) в системе SiO_2/Si. С целью создания фоточувствительных слоев Si в видимом и ИК диапазонах используют гипердопирование их атомами халькогенов (S, Se, Te) с использованием импульсного (фемто-пико-наносекундным) отжига или миллисекундного флэш-отжига. В данной работе впервые для формирования слоя кремния, гипердопированного примесями In и As, рассмотрено использование электронно-лучевого импульсного отжига.

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования использовались структуры SiO_2 (40 нм)/Si, имплантированные ионами As^+ (170 кэВ, 3.2×10^{16} см$^{-2}$) и In^+ (250 кэВ, 2.8×10^{16} см$^{-2}$). Дозы и энергии ионов выбирались таким образом, чтобы создать на глубине порядка 120-130 нм сравнимые профили In и As с концентрацией порядка 6.5 ат.%. Имплантация проводилась при 550 ℃ для обеспечения кристаллического состояния легированных слоев кремния. В таблице 1 указаны номера и режимы отжига исследуемых образцов. Для образцов № 2, № 3, № 4 длительность и частота импульсов составляли 100 мкс и 5 с$^{-1}$, а для образца № 5 – 50 мкс и 1 с$^{-1}$.

Таблица 1. Режимы облучения образцов импульсными электронными пучками

№ обр.	*Ток пучка*	*Энергия электронов*	*Кол-во импульсов*	*Плотность энергии в импульсе*
2	25 А	14 кэВ	5	Режим начального плавления - 8 Дж/см^2
3	25 А	15 кэВ	5	Режим слабого плавления – 10 Дж/см^2
4	40 А	15 кэВ	5	Режим умеренного плавления - 12 Дж/см^2
5	25 А	7 кэВ	300	Режим без плавления (~7 Дж/см^2)

Распределение примесей по глубине в образцах Si контролировалось методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР). Структурные характеристики образцов исследовались методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Спектры зеркального отражения снимались с помощью спектрометра Lambda 1050 WB.

Результаты и их обсуждение

На рис.1 показаны спектры РОР в области выхода обратно рассеянных ионов He^+ от атомов примеси.

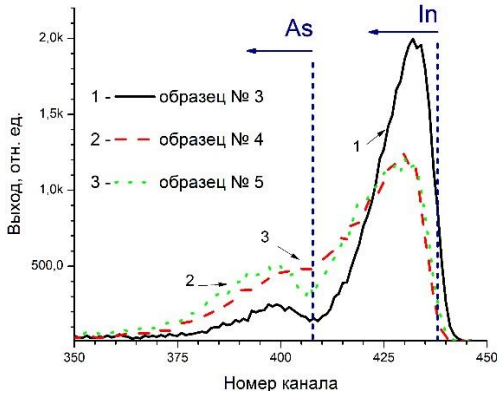


Рис. 1. Спектры РОР для образцов №3, №4 и №5

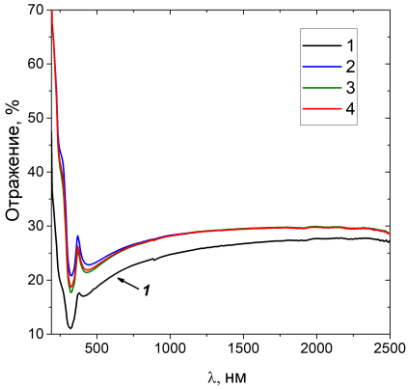
По результатам моделирования спектров РОР можно выделить ряд характерных особенностей. Все режимы электронного отжига приводят к уширению концентрационных профилей примеси и отмечается сдвиг их к поверхности кремниевых структур. При этом заметно снижается и концентрация примеси в максимуме профилей (таблица 2).

Таблица 2. Концентрации примесей в максимуме профилей и глубина распределения примеси в кремнии

№ образца	*Концентрация, ат.%*		*Глубина, нм*	
	In	*As*	*In*	*As*
3	12	3	230	240
4	7	4	220	250
5	6,5	5	230	250

Максимум при 370 нм в спектрах отражения света (рис. 2) в диапазоне длин волн 190-2500 нм, соответствующий критической точке зонной структуры кремния,

свидетельствует о восстановлении кристаллической структуры имплантированного слоя кремния.



1 – обр. № 5, 2 – обр. № 2, 3 – обр. № 3, 4 – образец № 4

Рис. 2. Спектры отражения структур SiO_2/Si, имплантированных ионами As и In, после электронолучевых обработок

Для образца без расплавления в ИК и в УФ областях зарегистрировано падение интенсивности отражения (11 %). Это может быть связано с формированием мелкоразмерных кристаллитов InAs. На спектре комбинационного рассеяния света (не приводим) для этого образца регистрируется характеристические LO- и TO- полосы для кристаллического InAs, которые наблюдаются при 234 и 217 $см^{-1}$ [5].

По результатам ПЭМ исследований установлено, что после всех режимов электронного отжига в образцах формируется протяженный слой из дефектов дислокационного типа (рис. 3). Структура всех образцов сравнима, отличия лишь в толщине дефектного слоя.

Заключение

Изучены структура и оптические свойства структуры SiO_2(40нм)/Si, имплантированной индием и мышьяком до концентраций ~ 6.5 ат.% с последующим электроннолучевым микросекундным отжигом. Все режимы электронного отжига приводят к уширению концентрационных профилей примеси и отмечается сдвиг их к поверхности кремниевых структур. Наблюдаемый в спектре отражения максимум при 370 нм, свидетельствует о восстановлении кристаллической структуры имплантированного слоя после отжига. По данным ПЭМ, после электронных обработок формируется протяженный слой (~ 20 мкм толщиной) дефектов дислокационного типа.

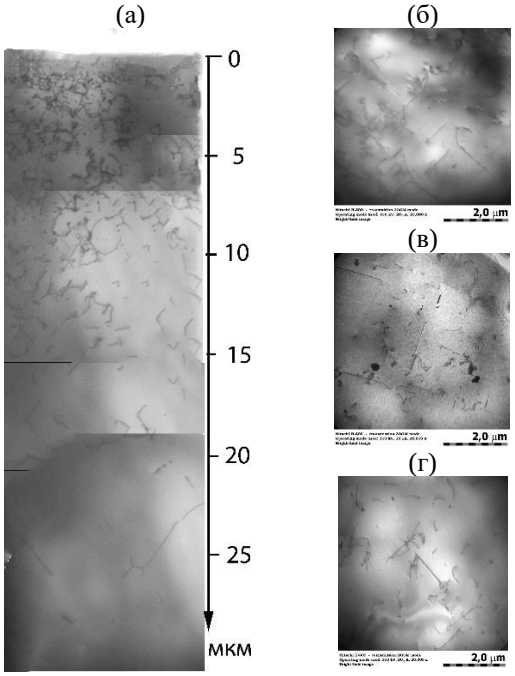


Рис. 3. ПЭМ микрофотографии поперечного (а) и планарных (б-г) сечений образцов после электронного отжига: а – без плавления, б – 8 $Дж/см^2$, в – 10 $Дж/см^2$, г – 12 $Дж/см^2$

Библиографические ссылки

1. Luque A., Marti A. and Stanley C. Understanding intermediate-band solar cells. *Nat. Rhoton* 2012; 6: 146-152.
2. Carey J. E., Crouch C. H., Shen M. and Mazur E. Visible and near-infrared responsivity of femtosecond-laser microstructured silicon photodiodes. *Optics Letters* 2005; 30: 1773-1775.
3. Komarov F., Vlasukova L., Wesch W., Kamarou A., Milchanin O., Grechnyi at al. Formation of InAs nanocrystals in Si by high-fluence ion implantation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 2008; 266: 3557-3564.
4. Komarov F., Vlasukova L., Milchanin O., Wesch W., Wendler E., Zuk J. et al. Ion-beam synthesis and characterization of narrow-gap A^3B^5 nanocrystals in Si: Effect of implantation and annealing regimes. *Mater. Sci. Eng. B.* 2013; 178: 1169-1177.
5. Landolt, Bornstein, Series: Numerical data and functional relationships in science and technology, Springer-Verlag, Berlin- Heidelberg, 1989.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ γ-ЛУЧАМИ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ СИСТЕМ AgNi/МУНТ-ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ

Ф.Ю. Мисиюк[1)], Н.И. Волынец[1)], Г.В. Горохов[1)], Е.В. Точилин[2)],
Г.В. Голубцов[3), 4)], М.А. Казакова[3)]
[1)]*Белорусский государственный университет, Институт ядерных проблем,*
ул. Бобруйская 11, Минск 220006, Беларусь,
philip9090@mail.ru, nadezhda.volynets@gmail.com, glebgorokhov@yandex.ru
[2)]*НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки 19, Минск 220072, Беларусь*
[3)]*Федеральный исследовательский центр Институт катализа СО РАН,*
пр. Ак. Лаврентьева 5, Новосибирск 630090, Россия, mas@catalysis.ru, goshillo@gmail.com
[4)]*Новосибирский государственный университет,*
ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090, Россия

Композиты, полученные методом коагуляционного соосаждения полиметилметакрилата (ПММА) и многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), модифицированных наночастицами AgNi, демонстрируют улучшенные электрофизические свойства вследствие введения AgNi наночастиц. Исследуемые композитные материалы проявляют радиационную стойкость электропроводности при облучении их γ-квантами Co-60 с энергией 1.25 МэВ с различной поглощенной дозой (10^4 - $2\cdot10^6$ рад.). В низкочастотном диапазоне (100 Гц - 1 МГц) наблюдается незначительное уменьшение электрической проводимости всех исследуемых композитных материалов после облучения. Таким образом, AgNi/МУНТ-ПММА композитные материалы перспективны для использования в условиях жесткого ионизирующего излучения (например, для аэрокосмических приложений).

Ключевые слова: полимерные композиты; углеродные нанотрубки; наночастицы; полиметилметакрилат; защита от электромагнитных помех; радиационная стойкость; электромагнитный отклик.

EFFECT OF γ-IRRADIATION ON THE AgNi/MWCNT-POLYMETHYL-METACRYLATE COMPOSITES PROPERTIES

P.Y. Misiyuk[1)], N.I. Valynets[1)], G.V. Gorokhov[1)], E.V. Tochilin[2)],
G.V. Golubtsov[3), 4)] and M.A. Kazakova[3)]
[1)]*Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University,*
11 Bobruiskaya Str., 220006 Minsk, Belarus,
philip9090@mail.ru, nadezhda.volynets@gmail.com, glebgorokhov@yandex.ru
[2)]*Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus,*
19 P. Brovka Str., 220072 Minsk, Belarus
[3)]*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,*
5 Ac. Lavrentieva Ave., 630090 Novosibirsk, Russia, mas@catalysis.ru, goshillo@gmail.com
[4)]*Novosibirsk State University, 2 Pirogova Str., 630090 Novosibirsk, Russia*

Composites obtained by coagulation precipitation of polymethyl methacrylate (PMMA) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) modified with AgNi nanoparticles demonstrate improved electrophysical properties due to the introduction of AgNi nanoparticles. Composites under investigation demonstrate the radiation stability of electrical conductivity under 1.25 MeV Co-60 gamma irradiation with different absorbed doses (10^4 - $2\cdot10^6$ rad.). In the low-frequency range (100 Hz – 1 MHz), the minor decrease in the electrical conductivity of all the studied composite materials after the radiation exposure is observed. The mechanical properties investigated by Vickers hardness text also remain unchanged after the radiation exposure. Thus, AgNi/MWCNT-PMMA composite materials are promising for use in ionizing radiation environment (for example, in aerospace applications).

Keywords: polymer composites; carbon nanotubes; nanoparticles; EMI shielding; radiation resistance; electromagnetic response; polymethylmethacrylate.

Введение

Проводящие полимерные композиты перспективны в качестве экранирующих материалов благодаря низкому удельному весу, высокой технологичности, экономичности, а также коррозионной стойкости по сравнению с материалами на основе металлов. Углеродные материалы, в частности МУНТ, широко применяются в роли таких проводящих наполнителей ввиду своих уникальных механических и электрических свойств [1].

Особый интерес для аэрокосмических приложений представляет радиационная стойкость композитного материала к гамма-излучению. Определение взаимосвязи между поглощённой дозой излучения и изменением электромагнитных свойств исследуемых композитных материалов, оценка их радиационной стойкости является актуальной задачей для их практического применения.

Материалы и методы исследования

МУНТ, использованные для получения композитных материалов, были синтезированы методом каталитического газофазного осаждения (CVD) этилена на поверхности FeCo катализатора при температуре 680 °C [2]. Композиты AgNi/МУНТ-ПММА, содержащие 4 мас. % МУНТ, модицифированных частицами AgNi (Ag:Ni=1:1) с концентрациями 5 - 25 мас. % относительно МУНТ, были получены методом коагуляционного соосаждения. Образцы для исследования электромагнитных свойств полученных композитов были сформированы в виде пленок фиксированной толщины методом горячего прессования.

Комплексная диэлектрическая проницаемость и электропроводность композитов были исследованы в диапазоне 100 Гц - 1 МГц с помощью широкополосного анализатора иммитанса Е7-28.

Облучение композитных материалов гамма-квантами Co-60 с энергией 1.25 МэВ проводилось на гамма-установке «Исследователь» при температуре 300 К. Мощность поглощенной дозы гамма-излучения составляла 9 рад/с, поглощенная доза – 10^4 -$2\cdot10^6$ рад.

Измерение микротвердости композитов до и после циклов облучения осуществлялось с помощью микротвердомера ПМТ-3, работающего методом вдавливания в испытуемый материал алмазного наконечника Виккерса.

Результаты и их обсуждение

Исследование частотных зависимостей электропроводности в диапазоне частот 100 Гц – 1 МГц показало, что модификация МУНТ небольшими концентрациями частиц сплава AgNi приводит к увеличению проводимости более, чем на порядок для образцов, содержащих до 0.4 мас. % AgNi, однако дальнейшее увеличение содержания сплава AgNi в композите приводит к падению электропроводности (рис.1) вследствие уменьшения объемной доли МУНТ в образце при сохранении общей массы наполнителя, поскольку сплав AgNi обладает высокой плотностью по сравнению с нанотрубками.

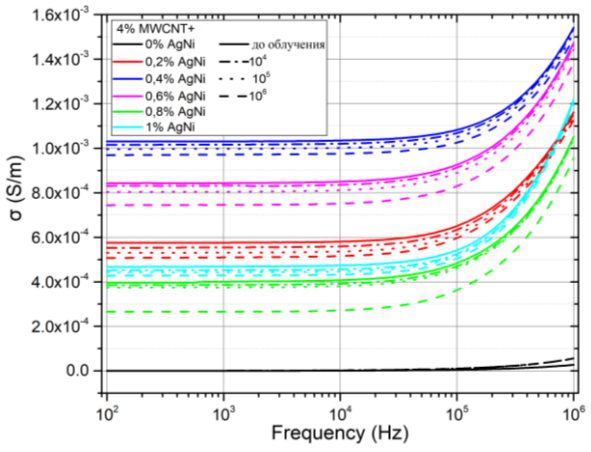


Рис. 1. Частотные зависимости электропроводности композитной системы AgNi/МУНТ-ПММА в диапазоне частот 100 Гц - 1 МГц до и после облучения γ-квантами Co-60

Известно, что радиационные повреждения, возникающие в результате облу-

чения высокоэнергетическими ионизирующими частицами, могут приводить к появлению дополнительного взаимодействия между частицами наполнителя и матрицы композитного материала, влекущего изменение его электропроводности. Однако анализ частотной зависимости электропроводности исследованных композитных материалов при последовательном облучении γ-излучением Co-60 дозами 10^4, 10^5, $2 \cdot 10^6$ рад (рис. 1) показывает, что повышение дозы не приводит к существенному ухудшению исследуемого параметра. Уменьшение электропроводности по мере роста дозы демонстрируют все исследованные композиты вне зависимости от степени модификации МУНТ частицами AgNi. Ввиду этого можно заключить, что электромагнитные свойства (электропроводность) исследуемых композитных материалов стабильны относительно поглощённой дозы γ-излучения. При этом радиационная стойкость электропроводности определяется именно используемой матрицей, а не наполнителями.

При анализе микротвердости данных композитов до и после облучения (рис. 2), можно заключить, что ухудшения микромеханических свойств также не происходит.

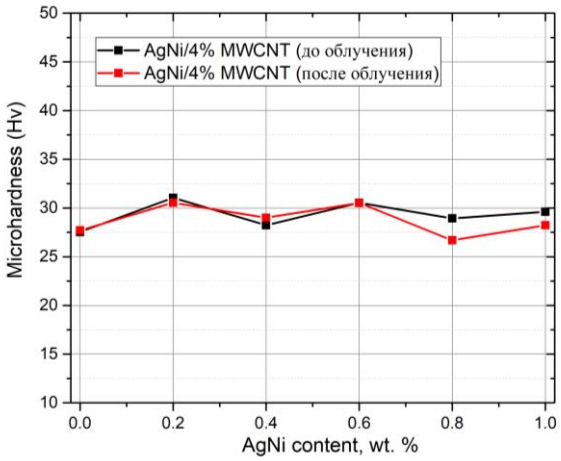


Рис. 2. Зависимости микротвердости от содержания наночастиц AgNi сплава в композите до и после облучения γ-квантами дозой $2 \cdot 10^6$ рад.

Заключение

Таким образом, γ-облучение AgNi/МУНТ-ПММА композитных материалов дозами до $2 \cdot 10^6$ рад не приводит к ухудшению электромагнитных и микромеханических свойств исследуемых наноуглеродных композитов.

Библиографические ссылки

1. Devi G., Priya R., Tapas Bapu B.R., Thandaiah Prabu R., Sathish Kumar P.J., Anusha N. Role of carbonaceous fillers in electromagnetic interference shielding behavior of polymeric composites: A review. *Polym. Compos.* 2022; 43(11): 7701-7723.
2. Golubtsov G.V., Kazakova M.A., Selyutin A.G., Ishchenko A.V., Kuznetsov V.L. Mono-, Bi-, and Trimetallic Catalysts for the Synthesis of Multiwalled Carbon Nanotubes Based on Iron Subgroup Metals. *J. Struct. Chem.* 2020; 61: 640-651.

МОДИФИКАЦИЯ ФАЗОВЫХ СВОЙСТВ СЛОЕВ ПОЛИМЕРА ФОТОПРЕВРАЩЕНИЯМИ БОКОВЫХ АНТРАЦЕНОВЫХ ГРУПП

В.В. Могильный[1)], В.С. Степура[1)], Э.А. Храмцов[1), 2)], А.П. Шкадаревич[2)]
[1)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, mogilny@bsu.by
[2)]*Унитарное предприятие «НТЦ «ЛЭМТ» БелОМО»,*
ул. Макаенка 23/1, Минск 220114, Беларусь, hramtsovea@gmail.com

Исследованы фотопревращения боковых антраценовых групп макромолекул в полимерном слое при прямом поглощении возбуждающего света. Установлено приблизительное равенство величины фоторефрактивного эффекта для реакций фотоокисления и фотодимеризации при однородном освещении ($\Delta n \approx - 0.02$). Запись голографических решеток излучением полупроводникового лазера λ=409 нм показала, что фотоиндуцированное изменение показателя преломления хорошо воспроизводится в решеточной структуре как при наличии доступа атмосферного кислорода в слой, так и в его отсутствие. Это позволяет рассчитывать на достижение высокой дифракционной эффективности при записи объемных фазовых голограмм на основе фотодимеризации боковых антраценовых групп.

Ключевые слова: фазовая голографическая запись; антраценсодержащий полимер; фотоокисление; фотодимеризация; фоторефракция.

MODIFICATION OF THE PHASE PROPERTIES OF POLYMER LAYERS BY PHOTO-TRANSFORMATIONS OF SIDE ANTHRACENE GROUPS

U.V. Mahilny[1)], V.S. Stepura[1)], E.A. Khramtsou[1), 2)], A.P. Shkadarevich[2)]
[1)]*Belarusian State University,*
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, mogilny@bsu.by
[2)]*Unitary Enterprise "STC "LEMT" of BelOMO"*
23/1 Makaenka Str., 220114 Minsk, Belarus, hramtsovea@gmail.com

The phototransformations of the side anthracene groups of macromolecules in a polymer layer upon direct absorption of exciting light have been studied. Approximate equality of the magnitude of the photorefractive effect for the reactions of photooxidation and photodimerization under uniform illumination ($\Delta n \approx - 0.02$) has been established. Recording of holographic gratings by radiation of a semiconductor laser λ = 409 nm showed that the photoinduced change in the refractive index is well reproduced in the grating structure both in the presence of atmospheric oxygen access to the layer and in its absence. This makes it possible to expect a high diffraction efficiency when recording volumetric phase holograms based on the photodimerization of side anthracene groups.

Keywords: phase holographic recording; anthracene-containing polymer; photooxidation; photodimerization; photorefraction.

Введение

Фотоокисления молекул антрацена в полимере вызывает уменьшение показателя преломления материала. Это свойство использовано в объемном голографическом материале Реоксан [1]. Фотоокисление происходит благодаря образованию синглетного кислорода при переносе энергии электронного возбуждения от красителя-сенсибилизатора к молекулам кислорода, которыми регистрирующий слой заранее насыщен. Взаимодействие синглетного кислорода с антраценом образует трансаннулярный пероксид с более низкой молекулярной рефракцией, что уменьшает показатель преломления материала. Высокая концентрация кислорода после насыщения слоя сохраняется ограниченное время, вместе с ней падает и фоточувствительность. Как сам антрацен, так и продукт его фотоокисления, обладают в полимерной матрице подвижно-

стью, снижающей стабильность голографической структуры во времени [2].

Другой известной фотореакцией антрацена и его замещенных является фотодимеризация, развивающаяся при высокой концентрации молекул в полимере (~ 1 моль·л$^{-1}$) [3]. При фотодимеризации пара антраценовых молекул объединяется в одну молекулу фотодимера с меньшей молекулярной рефракцией, чем у исходной пары, что уменьшает показатель преломления материала [4]. Подвижность молекул и в этом случае ухудшает стабильность голограмм, но отсутствие потребности в кислороде упрощает голографическую запись.

Нами предложен полимер с боковыми антраценовыми группами, в слоях которого как фоточувствительные фрагменты, так и их фотопродукты химически связаны с макромолекулами [5]. Это уменьшает их подвижность на несколько порядков. Предложенный полимер обеспечивает хорошую проницаемость полимерного слоя для атмосферного кислорода, что позволило в присутствие фотосенсибилизатора проводить в его слоях запись объемных фазовых голограмм [5]. Однако, эффективная толщина голограмм составляла около 10 мкм, что ограничивало дифракционную эффективность приблизительно 10 %. Это ограничение связано как с медленным проникновением атмосферного кислорода на большую глубину, так и с особенностями механизма фотоокисления [5]. Указанные ограничения не распространяются на оптическую запись фазовых изображений с помощью фотодимеризации и с ее помощью можно рассчитывать на существенно большую дифракционную эффективность при голографической записи.

Фотодимеризация может индуцироваться излучением, поглощаемым непосредственно антраценовыми группами (λ<415 нм). В задачи настоящей работы входили оценка параметров фазовой записи в объеме слоев полимера с боковыми антраценовыми группами под действием поглощаемого ими излучения в отсутствие и при наличии доступа в слой атмосферного кислорода.

Эксперимент

Слои толщиной 15-35 мкм наносились на стеклянные подложки поливом раствора полимера. Более тонкие слои получали методом центрифугирования. За фотопревращением антраценовых групп следили по интенсивности полосы их длинноволнового поглощения. Толщину слоев определяли с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Пропускающие голографические решетки (ГР) с периодом 5.4 мкм записывали по симметричной схеме излучением полупроводникового лазера λ = 409 нм. В процессе записи измеряли интенсивность дифрагированного пучка He-Ne лазера с λ = 633 нм, считая ее равной относительной дифракционной эффективности $\eta_{отн}$.

Результаты и их обсуждение

Облучение тонких (~ 1 мкм) слоев полимера в области собственного поглощения антраценовых групп (светодиод λ_{max}=398 нм) показало, что их расходование замедляется приблизительно десятикратно при наличии покровного слоя, препятствующего проникновению кислорода воздуха через границу. Это свидетельствовало о доминирующем вкладе фотоокисления при открытой границе, которое могли сенсибилизировать только сами антраценовые группы. Измерение волноводных m-спектров облученных и необлученных слоев [6] показали, что при ~90% фотопревращении происходит уменьшение показателя преломления на величину $\Delta n \approx -0.02$ для λ = 633 нм как в присутствии, так и в отсутствие доступа кислорода. Такое совпадение свидетельствует о близости величин фоторефрактивного эффекта для реакций фотоокисления и фотодимеризации в исследуемом материале. Кинетика дифракционной эффективности (рис. 1) при записи ГР без доступа кислорода демонстрирует три максимума, которые можно интерпрети-

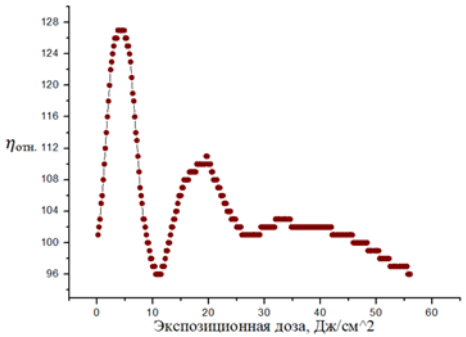


Рис.1. Кинетика относительной дифракционной эффективности при записи ГР в слое тощиной 33 мкм без доступа кислорода

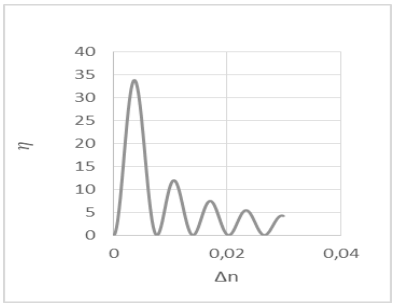


Рис. 2. Теоретическая зависимость дифракционной эффективности от Δn

ровать с помощью теоретической зависимости для тонких фазовых ГР:

$$\eta = J_1^2(\Delta\varphi) = J_1^2\left(\frac{2\pi\Delta n l_0}{\lambda}\right), \qquad (1)$$

где Δn – разница значений показателя преломления в максимумах и минимумах решеточной структуры, l_0 – толщина ГР. На рис. 2 показана теоретическая зависимость η (Δn) для ГР с толщиной, соответствующей экспериментальной. Сопоставление кривых рис. 1 и рис. 2 позволяет утверждать, что в структуре, записанной ГР, достигнута модуляция показателя преломления, приблизительно равная максимальному изменению n при однородной фотодимеризации. Уменьшить Δn могло бы сжатие полимерной сетки, образующейся при фотодимеризации, более густой в минимумах показателя преломления. В этом случае формируется противофазная решетка показателя преломления, компенсирующая действие первоначальной.

Запись ГР в слоях с открытой границей, когда вместе с фотодимеризацией происходит фотоокисление, привела к оценке Δn≈0.017. Это значение также свидетельствует о хорошем воспроизведении зависимости n от экспозиционной дозы в структуре ГР.

Заключение

Экспериментальные исследования показали, что основные фотореакции боковых антраценовых групп исследованного полимера создают приблизительно равный фоторефрактивный эффект, который хорошо воспроизводится в структуре ГР. Отсутствие необходимости в кислороде при фотодимеризации позволяет рассчитывать на высокие дифракционные эффективности при записи объемных фазовых голограмм в слоях исследованного полимера.

Библиографические ссылки

1. Лашков Г.И. Перенос энергии с участием триплетных состояний в фазовой регистрации света. *Успехи физических наук* 1986; 148(3): 539-541.
2. Вениаминов А.В., Лашков Г.И., Ратнер О.В., Шелехов Н.С., Бандюк О.В. Голографическая релаксометрия как метод исследования диффузионных процессов в полимерных регистрирующих средах. *Оптика и спектроскопия* 1986; 60(1): 142-147.
3. Лазарева А.М., Мазуренок Л.А., Могильный В.В., Станкевич А.И. Фотопревращения производных антрацена в твердых концентрированных полимерных растворах. *Химия высоких энергий* 1989; 23(5): 430-434.
4. Mogil'nyi V.V., Gritsai Yu.V. Dynamics of Holograms in a Polymer Medium Associated with Formation of Antiphase Diffraction Structure. *Optics and Spectroscopy* 1997; 83(5): 770-773.
5. Mahilny U.V., Stankevich A.I., Khramtsou E.A., Shkadarevich A.P. Volume holographic material for red spectral range based on polymer with anthracene side groups. *Journal of Applied Spectroscopy* 2021; 88(1): 146-152.
6. Могильный В.В., Манкевич Е.В., Станкевич А.И. Модификация волноводных свойств полимерного ЖК слоя при УФ облучении. В кн.: Углов В.В., редактор. Материалы 12-й Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом». (19-22 сентября 2017 года), г. Минск. Минск: Издательский центр БГУ; 2017. С. 261-262.

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КРЕМНИСТОЙ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЙ СТАЛИ УСКОРЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Н.И. Мороз
Гродненский государственный университет имени Янки Купалы,
ул. Элизы Ожешко 22, Гродно 230023, Беларусь, natali84@tut.by

Представлены результаты исследования влияния обработки ускоренными электронами с энергией 16 Дж/см^2 на структуру и свойства анизотропной кремнистой электротехнической стали с содержанием Si – 3.32 %. Длительность воздействия электронного пучка электронов составляла 100 мкс. Методом рентгеновского структурного анализа, обнаружено, что облучение ускоренными электронами электротехнической стали не приводит к изменению ее структурно-фазового состояния, однако после облучения наблюдается незначительно (5 %) уменьшение степени кристалличности. Показано, что вследствие обработки ускоренными электронами поверхности электротехнической стали микротвердость увеличивается на 65 %, что связано с увеличением плотности дислокаций на 50 %.

Ключевые слова: электротехническая сталь; структура; ускоренные электроны; рентгеновский фазовый анализ; микротвердость.

MODIFICATION OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF ELECTRICAL STEEL BY ACCELERATED ELECTRONS

N.I. Moroz
Yanka Kupala State University of Grodno,
22 Eliza Ozheshko Str., 230023 Grodno, Belarus, natali84@tut.by

The results of studying the effect of flow of accelerated electrons with the energy of 16 J/cm^2 on the structure and properties of anisotropic silicon electrical steel with a content of Fe - 96.58% and Si – 3.32% are presented. The duration of the effect of the flow of electron was 100 μs. By the method of X-rays analysis it was found that irradiation of electrical steel with accelerated electrons does not leads to the changes in its structural-phase state, however, after irradiation the decrease in the degree of crystallinity and an increase in the degree of amorphism of steels are observed. It is shown that, due to the treatment with the flow of accelerated electrons, the density of dislocation of the steels increases almost on the 50 %, which is associated with the diffusion of accelerated electrons in the near-surface layer of the steel and the formation of a dispersed structure. It is observed, that microhardness of irradiated with accelerated electrons steel increases up to 65 %.

Keywords: electrical steel; structure; accelerated electrons; X-ray diffraction; microhardness.

Введение

Обеспечение надежности и безопасности работы металлических деталей и изделий на основе кремнистых электротехнических сталей неразрывно связано с технологиями их получения [1]. При этом, предъявляемые требования к сталям не позволяют решать поставленные задачи с использованием только традиционных технологий. В настоящее время наиболее перспективным методом целенаправленной модификации структуры поверхностных слоев металлов и сплавов является их обработка высокоэнергетическими потоками и ионизирующим излучением, в том числе на стадии изготовления [2-5]. В последнее время для модифицирования поверхности металлов применяются электронно-пучковая обработка [7]. Технологии, связанные с обработкой ускоренными электронами, имеют свою специфику и особенности, в ряде случаев вытесняют традиционные технологии модифицирования приповерхностных слоев вследствие более высокой эффективности и уникальности получаемых результатов.

Целью настоящей работы является исследование процессов модификации

структуры и свойств электротехнической стали при облучении ускоренными электронами.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовалась тонколистовая холоднокатаная анизотропная сталь на основе железа (Fe) и кремния (Si), концентрация которых регламентируется ГОСТ 21427.1 [7]. Исследуемая сталь представляет собой металлический сплав, основу которого составляет Fe, концентрация которого равна 96.58 % и Si, в количестве 3.32 %.

Образцы стали подвергалась воздействию ускоренными электронами. Энергия электронов составляла 16 Дж/см^2. Длительность воздействия электронного пучка электронов была равна 100 мкс. Рентгеновский фазовый анализ проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН- 3 М. Микротвердость измерялась на микротвердомере KASON 59-HV.

Результаты и их обсуждение

На рисунке представлены участки дифрактограмм кремнистой электротехнической стали и стали, обработанной ускоренными электронами. Анализ дифрактограмм показывает, что у стали подвергнутой обработке ускоренными электронами положение основных рефлексов соответствует положению рефлексов от контрольных образцов. Обнаруженная закономерность указывает на то, что обработка ускоренными электронами электротехнической стали не приводит к изменению структурно-фазового состояния, который представляет собой твердый раствор Fe_3Si.

Однако видно, что после облучения стали на дифрактограммах наблюдается уменьшение интенсивности рефлексов и уширение рефлексов, что говорит об изменении плотности дислокаций и степени кристалличности в стали.

Расчет степени кристалличности показал, что степень кристалличности в стали

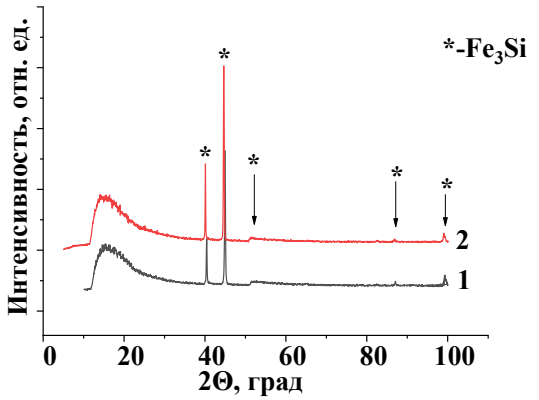


Рис. 1. Участки дифрактограмм электротехнической анизотропной стали с содержанием Si, равным 3.32 %, облученные ускоренными электронами: 1 – к.о.; 2 – после электронной обработки

после обработки ускоренными электронами незначительно уменьшается на 5 %. Расчет плотности дислокаций по методу первичной экстинкции показал, что плотность дислокаций у контрольного образца составляет $3.8 \cdot 10^{10}$см$^{-2}$, а облучаемых образцов на 50 % выше. Увеличение степени аморфности и плотности дислокаций электротехнической стали при облучении их ускоренными электронами связано с диффузией ускоренных электронов в приповерхностном слое стали и образованием вследствие этого дисперсной структуры. Стоит отметить, что следствием формирования микропустот, дислокационных петель и других дефектов при облучении стали ускоренными электронами является упрочнение материалов [8].

Результаты испытаний микротвердости приведены на рисунке 2.

Результаты исследования микротвердости стали показали, что микротвердость образцов стали до обработки ускоренными электронами составляет 234 МПа. У облученных ускоренными электронами образцов микротвердость увеличивается до 378 МПа, т. е. на 65% увеличивается.

Заключение

Обнаружено, что обработка ускоренными электронами электротехнической стали не приводит к изменению структурно-фазового состояния.

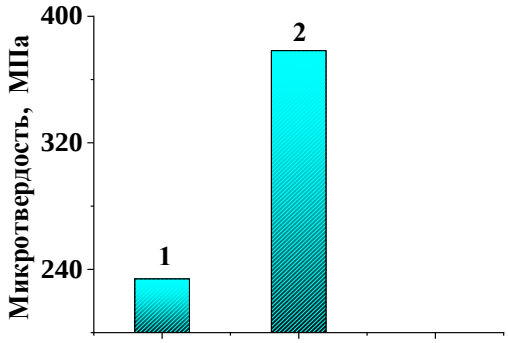


Рис. 2. Микротвердость электротехнической анизотропной стали с содержанием кремния 3,32 %: 1 – к.о; 2 – после электронной обработки

Показано, что степень кристалличности в облученной ускоренными электронами стали незначительно (5 %) уменьшается, а плотность дислокаций увеличивается на 50 %, что связано с диффузией ускоренных электронов в приповерхностном слое стали и образованием дисперсной структуры.

Обнаружено, что после обработки ускоренными электронами микротвердость электротехнической стали увеличивается на 65 %.

Библиографические ссылки

1. Korenciak D., Gutten M., Cefer V., Sebok M., Valko N. Diagnostics of Difference Parameters of Transformer Winding in Time and Frequency Domain. Proceedings of the 2020 International Conference on Diagnostics in Electrical Engineering, Diagnostika (1-14 September 2020), Pilsen. Pilsen: University of West Bohemia, Faculty of Electrical Engineering; 2020. P. 9214664.
2. Ananiashvili K., Okrosashvili M., Loladze T., Valko N. G., Koltunowicz T.N. Structure and Properties of Tantalum Coatings Obtained by Electron Beam Technology on Aluminum Substrates. *Applied Sciences* 2020; 10(11): 1-8.
3. Valko N., Kasperovich A., Koltunowicz T. Forming a structure of the CoNiFe alloys by X-ray irradiation. *Functional Materials Letters* 2018; 11(2): 1850044-1–1850044-4.
4. Valko N.G., Anishchik V.M., Šebok M., Evstigneeva V.P. Study of the structure and properties of Ni/Au Composite coatings formed in an X-rays and ultraviolet radiation field. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* 2021; 15(1): S25-S29.
5. Valko N., Evstigneeva W., Anishchik V., Okal P., Koltunowicz T.N. The application of x-rays for an electrodeposition of composite coatings with modified structures and properties. *Energies* 2021; 1414(4913): 1-11.
6. Ivanov A., Sitkevich A., Valko N., Vasiliev S. Structure changes in metals during their laser treating. Proceedings - 2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects, EFRE (14-16 September 2020), Tomsk. Tomsk: Institute of High Current Electronics; 2020. pp. 464-467.
7. Сталь электротехническая холоднокатаная анизотропная тонколистовая. Технические условия: ГОСТ 21427.1-83. Москва: Изд-во стандартов; 1992. 13 с.
8. Комаров Д.В., Коновалов С.В., Жуков Д.В., Виноградов И.С., Панченко И.А. Анализ современной ситуации в области применения электронно-пучковой обработки различных сплавов. *Ползуновский вестник* 2021; 1(4): 129-139.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ МОЩНЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ НА АТМОСФЕРНУЮ КОРРОЗИЮ МАГНИЯ

Т.В. Панова, В.С. Ковивчак, Т.В. Черникова
Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, пр. Мира 55а, Омск, Россия,
panovatv@omsu.ru; kvs_docent@mail.ru; *tanya.hryanina@mail.ru*

Изучена возможность улучшения сопротивления окислению при облучении мощным ионным пучком наносекундной длительности поликристаллического магния. Показано, что сформированный при облучении мощным ионным пучком с плотностью тока 150 А/см^2 поверхностный слой позволил повысить сопротивление окислению в 2.6 раза. Методами рентгеноструктурного и энергодисперсионного анализа обнаружено уменьшение содержания окислов магния в облученных мощным ионным пучком образцах, а также уменьшенное их содержание при выдержке в атмосферной среде при температуре 100^{0}С.

Ключевые слова: мощный ионный пучок; облучение; магний; атмосферная коррозия.

INFLUENCE OF HIGH-POWER ION BEAM IRRADIATION OF NANOSECOND DURATION ON THE ATMOSPHERIC CORROSION OF MAGNESIUM

T.V. Panova, V.S. Kovivchak, T.V. Chernikova
F.M. Dostoevsky Omsk State University., 55a Mira Ave., Omsk, Russia
panovatv@omsu.ru; kvs_docent@mail.ru; *tanya.hryanina@mail.ru*

The possibility of improving the resistance to oxidation by irradiation with a high-power ion beam nanosecond duration of polycrystalline magnesium has been studied. It is shown that the formed surface relief under irradiation with a high-power ion beam with a current density of 150 A/cm^2 made it possible to increase the resistance to oxidation by a factor of 2.6. The methods of X-ray diffraction and energy-dispersive analysis revealed a decrease in the content of magnesium oxides in samples irradiated with a high-power ion beam, as well as a reduced content during exposure to the atmosphere at a temperature of 100^{0}C.

Keywords: high-power ion beam; irradiation; magnesium; atmospheric corrosion.

Введение

Обработка мощным ионным пучком (МИП) является одним из эффективных методов воздействия на поверхность металлов и сплавов [1]. При воздействии такого пучка на поверхность мишени поверхностный слой за время наносекундной обработки нагревается до высокой температуры (вплоть до температур фазовых переходов, плавления, испарения) и, затем, охлаждается с высокой скоростью за счет теплопроводности материала. В результате указанных высокоскоростных процессов нагрева и охлаждения наблюдаются изменения фазового состава, микро- и субструктуры материала. В связи с тем, что сопротивление окислению – одно из важных поверхностных свойств металлических материалов, облучение МИП может оказать на него значительное влияние за счет создания модифицированного слоя [2]. Повышение стойкости поверхностных слоев металлов и сплавов к атмосферной коррозии, окислению является актуальной задачей. В настоящей работе представлены исследования по влиянию облучения мощным ионным пучком наносекундной длительности на сопротивление к атмосферному окислению поликристаллического магния. Магний — это металл, активно окисляющийся и взаимодействующий с различными газами, присутствующими в

атмосфере, а так же с парами воды, что приводит к его высокой атмосферной коррозии [3].

Материалы и методы исследования

Образцы магния диаметром 12 мм и толщиной 2 мм после шлифовки и полировки облучались на ускорителе ионов «Темп» (Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского) протон-углеродным пучком (30% H^+ и 70% C^+) с энергией частиц E≈200 кэВ, длительностью импульса облучения τ=60 нс в диапазоне плотностей тока пучка 50-150 А/см^2. С целью ускорения окисления магния необлученные и облученные МИП образцы выдерживались на воздухе при повышенной температуре (100^{0}C). Фазовый анализ и оценка напряженно-деформированного состояния проводились по дифрактограммам, снятым на рентгеновском дифрактометре ДРОН 3М на медном K_α-излучении. Морфологию поверхности и элементный состав модифицированных слоев исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (JSM-6610LV, “JEOL” с энергодисперсионным анализатором Inca-350).

Результаты и их обсуждение

В статье [4] нами было показано, что при воздействии МИП на магний происходит уменьшение оксида магния, связанное с испарением и газодинамическим разлетом тонкого поверхностного слоя, которое с увеличением плотности тока происходит наиболее интенсивно. Анализ зоны теплового влияния показал уменьшение размеров зерен в среднем в 1,6 раза для всех режимов облучения.

На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов магния исходного и облученного МИП с плотностью тока 150 А/см^2 после нахождения в среде атмосферы при повышенной температуре в течение одного часа. Анализ показал уменьшенное содержание окисного слоя в облученном образце по сравнению с необлученным (исходным).

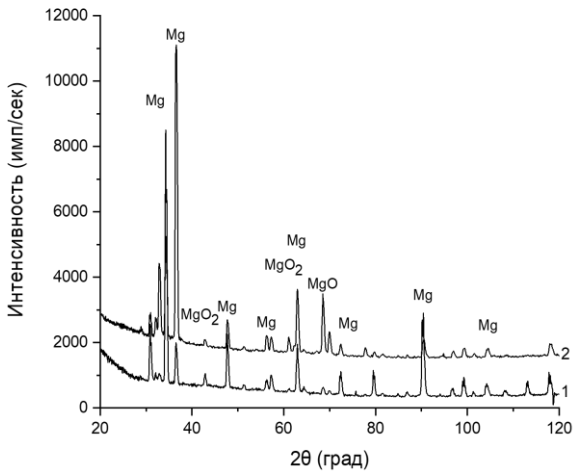


Рис. 1. Дифрактограммы необлученного магния (1) и облученного МИП с плотностью тока 150А/см^2 тремя импульсами после выдержки в среде атмосферы при температуре 100^{0}C в течение одного часа

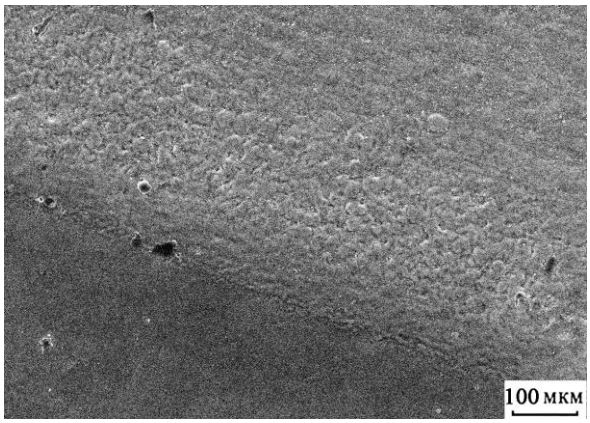


Рис. 2. Переходная зона между облученным (j=150 А/см^2) и необлученным участками образца магния

Расчет остаточных напряжений показал отрицательное значение, что свидетельствует о формировании растягивающих напряжений в модифицированной зоне.

На рис. 2 представлена переходная область поверхности между необлученной и облученной МИП с плотностью тока 150 А/см^2 зоной. Видно, что при облучении МИП с этой плотностью тока происходит плавление поверхности и формирование характерного для течения расплава рельефа. Кроме этого, на поверхности наблюдаются мелкодисперсные частицы, появление которых связано с возникающим при воздействии МИП импульсом отдачи интенсивно испаряющегося металла (рис. 3).

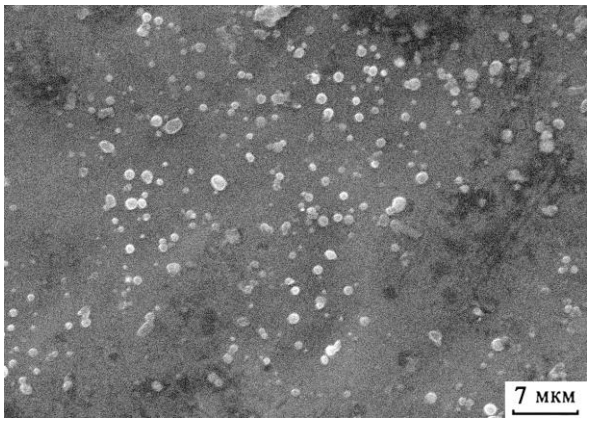


Рис. 3. Морфология поверхности магния, облученного МИП с плотностью тока 150 А/см^2 тремя импульсами, выдержанного в среде атмосферы при 100^{0}С в течение 1 часа

Энергодисперсионный анализ показал, что частицы овальной формы состоят из магния и частично содержат кислород. Исследования осажденных частиц, выполненные авторами в работе [3] для образцов облученного МИП магния, не подверженного атмосферной коррозии, показали присутствие в них только чистого магния. Это свидетельствует о влиянии окружающей атмосферы на поверхность облученного магния. Состав поверхностного слоя оценивался по отношению содержания магния к кислороду $R_{Mg/O}$. Было обнаружено, что в необлученных образцах, выдержанных в воздушной среде $R_{Mg/O}$~48. Тогда как для облученных МИП с плотностью тока 150 А/см^2 и выдержанных на воздухе при указанной температуре $R_{Mg/O}$~126. Это свидетельствует об уменьшенном содержании кислорода в облученном МИП поверхностном слое в 2.6 раза. Эти данные хорошо согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа. Облученная область также характеризуется повышенным содержанием углерода. Полученные результаты подтверждают положительное влияние облучения МИП на сопротивление окислению магния.

Заключение

Таким образом, установлено, что облучение МИП наносекундной длительности приводит к повышению сопротивления поликристаллического магния к окислению в воздушной среде при повышенных температурах. Полученный эффект, по-видимому, связан с присутствием повышенного содержания углерода и протеканием в зоне теплового влияния МИП интенсивной пластической деформации.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Правительства Омской области № 23-22-10022.

Библиографические ссылки

1.Грибков В.А., Григорьев В.И., Калин Б.А., Якушин В.Л. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов. М: Круглый год; 2001. 528 с.
2.Панова Т.В., Ковивчак В.С., Блинов В.И., Стукова К.М. Влияние обработки мощным ионным пучком на окислительные свойства металлов и сплавов. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2009; (4): 12-16.
3.Волкова Е.Ф. Современные деформируемые сплавы и композиционные материалы на основе магния (обзор). *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2006; (11): 5-9.
4.Панова Т.В., Ковивчак В.С. Модификация поверхностных слоев магния под действием мощного ионного пучка. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2022; (4): 52-57.

ВОЗДЕЙСТВИЕ КИСЛОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ И УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДА ИНДИЙ-ОЛОВО НА СТЕКЛЕ

И.Н. Пархоменко[1)], Л.А. Власукова[1)], А.С. Камышан[2)], И.Д. Парфимович[2)], В.Н. Черник[3)]
[1)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, parkhomenko@bsu.by, vlasukova@bsu.by*
[2)]*Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем имени Севченко, ул. Курчатова 7, Минск 220045, Беларусь, kamyshana@mail.ru, parfimovich@bsu.by*
[3)]*НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва 119991, Россия, vlachernik@yandex.ru*

Исследована стойкость пленок оксида индия-олова (ITO) толщиной 25 нм, нанесенных на стекло, к воздействию факторов космического пространства на низких околоземных орбитах. Изучено изменение спектрального коэффициента пропускания оптического стекла с тонким покрытием ITO при воздействии УФ-части солнечного спектра в диапазоне (185-400 нм) и потока кислородной плазмы. Воздействие УФ-излучения приводит к уменьшению пропускания в ИК-области на ~3 %, после экспозиции в кислородной плазме наблюдается деградация пленки ITO и появление дефектов на поверхности стекла. При флюенсе атомарного кислорода 5×10^{20} см$^{-2}$ толщина пленки ITO уменьшается, тогда как при флюенсе 20×10^{20} см$^{-2}$ пленка ITO полностью стравливается, что сопровождается увеличение пропускания в области (2-5) мкм.

Ключевые слова: УФ облучение; кислородная плазма; ITO на стекле; ИК пропускание; отражение.

OXYGEN PLASMA AND UV-RADIATION EFFECT ON OPTICAL PROPERTIES OF INDIUM TIN OXIDE FILMS ON GLASS

Irina Parkhomenko[1)], Liudmila Vlasukova[1)], Alexander Kamyshan[2)], Ivan Parfimovich[2)], Vladimir Chernik[3)]
[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, parkhomenko@bsu.by, vlasukova@bsu.by*
[2)]*Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarusian State University, 7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, kamyshana@mail.ru, parfimovich@bsu.by*
[3)]*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia, vlachernik@yandex.ru*

The resistance of the 25 nm-thickness indium-tin oxide (ITO) films deposited on glass to environmental factors in low earth orbits has been investigated. To estimate a stability of optical properties we studied the change in the spectral transmittance of the samples under exposure of an UV part of solar spectrum in the range of (180-400 nm), and an oxygen plasma flow. It is shown that UV radiation results in a decrease in transmission in the IR range by ~3%. An oxygen plasma treatment leads to a significant degradation of the ITO film and an appearance of defects on the glass surface. In the case of an atomic oxygen fluence of 5×10^{20} cm^{-2}, the ITO film thickness decreases, while at a fluence of 20×10^{20} cm^{-2}, the ITO film is completely etched off, which is accompanied by an increase in transmission in the (2-5) μm range.

Keywords: UV irradiation; oxygen plasma; ITO on glass; IR transmittance; reflectance.

Введение

Развитие космической техники выдвигает перед разработчиками все новые задачи по обеспечению надежности агрегатов и систем при длительных сроках функционирования космических аппаратов (КА). Поэтому интенсивно ведутся исследования воздействия факторов космического пространства как на микроэлектронные приборы и схемы, так и на функциональные материалы, в том числе оптические, для космических

аппаратов [1-4]. Сегодня большинство спутников запускаются на низких околоземных орбитах (от 200 до 800 км). На таких высотах критичными для наружной поверхности КА являются высокоскоростные потоки кислородной плазмы (атомарного кислорода ионосферы с энергией 5-20 эВ в разных зарядовых состояниях). Существенное воздействие на аэрокосмические материалы оказывает также излучение УФ-части солнечного спектра. Из-за длительности и сложности определения пригодности материалов к длительным срокам эксплуатации на КА в реальном масштабе времени в натурных условиях полета появляется необходимость проведения ускоренных лабораторных имитационных исследований.

Цель данной работы – оценить степень воздействия негативных факторов околоземной орбиты на пленки ITO на стекле.

Эксперимент

В качестве образцов использовались пленки оксида индия-олова толщиной 25 нм, нанесенные на пластины оптического стекла магнетронным распылением. Облучение кислородной плазмой (КП), формируемой в магнитоплазмодинамическом ускорителе, проводилось на имитационной установке НИИЯФ МГУ им. М.В. Ломоносова. Параметры потока: средняя энергия ионов 20-40 эВ, состав – нейтральные частицы и ионы O и O_2, плазменные электроны, плотность потока атомарного кислорода по полиимидному эквиваленту $(5\text{-}8)\times10^{16}$ см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$, флюенсы 5×10^{20} см$^{-2}$ и 20×10^{20} см$^{-2}$. Температура образцов не превышала 100 °C.

Оценка воздействия УФ-части солнечного спектра (185-400 нм) проводилась на имитационной установке НИИ ПФП им. А.Н. Севченко БГУ. Источником света служила ртутная лампа с полезной мощностью ~40 Вт, помещенная в вакуумную камеру (5×10^{-6} мм.рт.ст.) вместе с образцами. Площадь равномерного облучения составляла 2×2 см^2, время экспозиции 6 часов. С учетом коэффициента 40 (во столько раз подводимая мощность излучения превышала мощность воздействия в ближнем космосе) это соответствовало 240 ч пребывания на орбите.

Поверхность образцов изучалась в оптическом микроскопе Nikon Eclipse LV150. Спектры пропускания в среднем ИК-диапазоне регистрировались на ИК-Фурье спектрометре Spectrum 3 Optica. Спектры отражения в области 0.2–1 мкм регистрировались на спектрометре Lambda 1050 UV-VIS с использованием приставки зеркального отражения (URA).

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены снимки поверхности образцов после облучения потоком КП и после УФ-облучения. Как видно, воздействие УФ-излучения не приводило к видимым изменениям поверхности. После облучения в КП при флюенсе 5×10^{20} см$^{-2}$ на поверхности наблюдаются редкие дефекты (пузыри), тогда как при флюенсе 20×10^{20} см$^{-2}$ их концентрация резко возрастает.

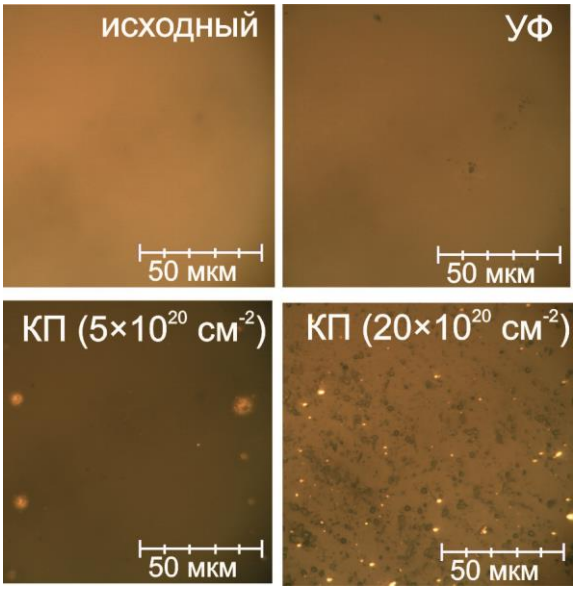


Рис. 1. Снимки оптической микроскопии поверхности ITO после воздействия УФ излучения и облучения в кислородной плазме

На рисунке 2 представлены спектры ИК-пропускания обсуждаемых структур. Воздействие УФ-излучения привело к уменьшению пропускания образцов во

всем исследованном диапазоне на 3 %, что вероятнее всего связано с возникновением дефектов – центров окраски в самом стекле. Воздействие КП приводило к изменению формы ИК спектра: пропускание в области (2-5) мкм увеличилось с увеличением флюенса кислорода. Это, вероятно, связано со стравливанием пленки ITO.

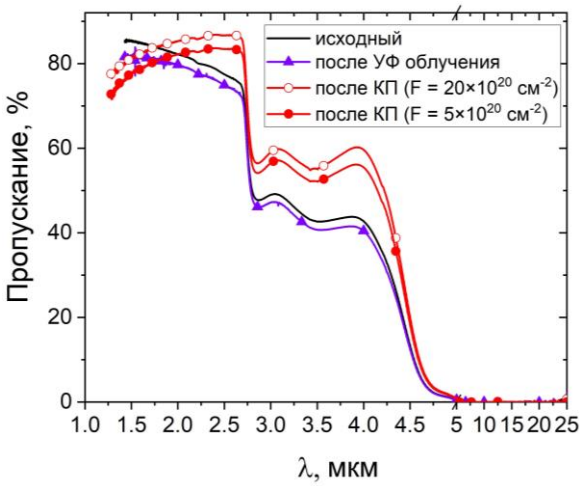


Рис. 2. ИК-спектры пропускания образцов ITO после воздействия УФ облучения и облучения в кислородной плазме

На рисунке 3 представлены спектры отражения в области (0.2-0.8) мкм. В УФ области исходных образцов наблюдаются характерные максимумы отражения ITO при 215 и 270 нм. После облучения в КП при флюенсе 5×10^{20} см$^{-2}$ их интенсивность резко снижается, что говорит об уменьшении толщины пленки ITO. Увеличение флюенса КП до 20×10^{20} см$^{-2}$ приводит к исчезновению максимумов в УФ области, что говорит о стравливании пленки ITO. Уменьшение толщины и сглаживание поверхности ITO под действием кислородной плазмы – известное явление, используемое для улучшения его поверхностных и электрических свойств [4]. Однако, как показывают наши результаты, поток кислородной плазмы, соответствующий длительному пребыванию на низкой околоземной орбите, сопровождается существенной деградацией пленки ITO.

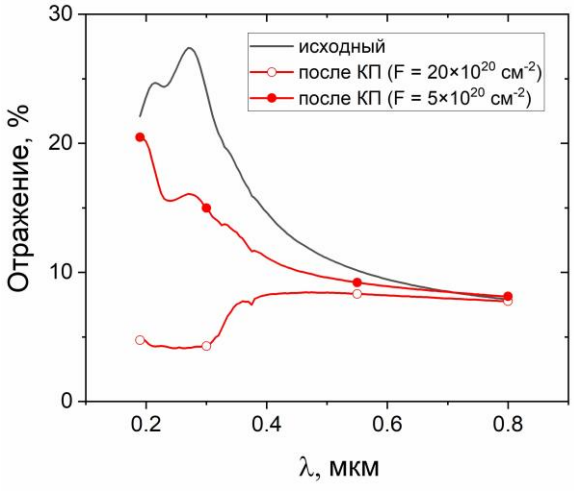


Рис. 3. Спектры отражения образцов ITO после облучения в кислородной плазме

Заключение

Исследована деградация пропускания стекол с покрытием ITO в ИК-диапазоне при воздейтсвии УФ-излучения и кислородной плазмы. Показано, что УФ-излучение незначительно (на 3 %) ухудшает пропускание стекла с ITO, тогда как при воздействии атомарного кислорода пленка ITO существенно деградирует. При флюенсе атомарного кислорода 5×10^{20} см$^{-2}$ толщина пленки ITO уменьшается. Увеличение флюенса до 20×10^{20} см$^{-2}$ приводит к полному стравливанию ITO слоя. При этом на поверхности самого стекла образуются дефекты – пузыри.

Библиографические ссылки

1. Дидык П.И., Жуков А.А. Радиационная стойкость м/э приборов при совместном воздействии дестабилизирующих факторов космического пространства на этапе проектирования. *Космические исследования* 2023; 61: 242-247.
2. Xu X., He W., Wang Ch., Wei M., Li B. SiN_x thickness dependence of spectral properties and durability of protected-silver mirrors. *Surface & Coatings Technology* 2017; 324: 175-181.
3. De Cintra M.-P., Santosa A.L., Silva P., Uedac M., Janke A., Jehnichen D., Simon F., Botelho E.C. Characterization of $Si_xO_yN_z$ coating on CF/PPS composites for space applications. *Surface & Coatings Technology* 2018; 335:159-165.
4. Yahya M., Fadavieslam M.R. Effect of oxygen plasma on ITO surface and OLED physical properties. *Microelectronics Reliability* 2023; 144:114981.

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СТАЛИ МОЩНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ

Н.И. Поляк[1)], В.М. Анищик[1)], А.Е. Лигачев[2)], Г.В. Потемкин[3)], С.К. Павлов[3)]
[1)]*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, n.poliak@mail.ru, anishchik@bsu.by*
[2)]*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия, carbin@yandex.ru*
[3)]*Томский политехнический университет, Томск, Россия, ep.gvp@yandex, lab.sergey@gmail.com*

С помощью рентгеноспектрального микроанализа, растровой электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа исследовано влияние облучения мощным импульсным пучком ионов C_n^+ и H^+ с энергией E=250 кэВ при плотностях тока j=25 и 65 А/см^2, длительностью импульса 100 нс на морфологию поверхности, структуру и фазовый состав образцов стали 65. Показано, что облучение приводит к переплавлению поверхностного слоя образцов, формированию выделений новых фаз и образованию на поверхности кратеров.

Ключевые слова: мощные импульсные ионные пучки; сталь; морфология поверхности; рентгеноструктурный анализ, кратеры.

MODIFICATION OF THE STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF THE STEEL SURFACE LAYER BY A POWERFUL PULSED ION BEAM

N.I. Poliak[1)], V.M. Anishchik[1)], A.E. Ligachev[2)], G.V. Potemkin[3)], S.K. Pavlov[3)]
[1)]*Belarusian State University, Minsk, Belarus, n.poliak@mail.ru, anishchik@bsu.by*
[2)]*A.M. Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow, Russia, carbin@yandex.ru*
[3)]*Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, ep.gvp@yandex, lab.sergey@gmail.com*

Using X-ray spectral microanalysis, scanning electron microscopy and X-ray analysis, the effect of irradiation with a powerful pulsed beam of C_n^+ and H^+ ions with energy E=250 keV at current densities j=25 and 65 A/cm^2, pulse duration 100 ns on the surface morphology, structure and phase composition of samples of steel 65. It is shown that irradiation leads to remelting of the surface layer of samples, the formation of precipitates of new phases and the formation of craters on the surface.

Keywords: powerful pulsed ion beams; steel; surface morphology; X-ray analysis, craters.

Введение

Модификация свойств твердых тел мощными импульсными ионными пучками (МИИП) в последнее время находит все большее применение. При воздействии МИИП поверхность металла расплавляется, а затем кристаллизуется с достаточно высокими скоростями ~10^7 –10^{11} К/с. Под действием перепада температур за короткий промежуток времени (10^{-6} – 10^{-3} с) в поверхностном слое развиваются сложные процессы, сопровождающиеся созданием термоупругих напряжений и образованием дефектов, эволюция которых приводит к изменению структурно-фазового состояния и свойств. [1-3] Возможность вариации параметров МИИП и экспрессность позволяют более эффективно применять данный метод для модификации свойств поверхности материалов.

Целью настоящей работы являлось выявление влияния облучения МИИП ионов углерода на изменение структуры и фазового состава стали 65.

Материалы и методы исследования

В работе исследовались закаленные образцы стали 65 с химическим составом, соответствующим ГОСТ 14959-79 (вес. %): 0,62-0,7 C, 0,50 – 0,80 Mn, 0,17 – 0,37 Si, <0,25 Cr, остальное – Fe [4]. Образцы размером 10x10x2 мм вырезались из прокатанного листа и механически шлифовались.

Облучение образцов импульсным пучком ионов C_n^+ и H^+ с энергией E=250 кэВ при давлении остаточных газов внутри камеры $(4\text{-}5)\cdot10^{-2}$ Па проводилось на установке ТЕМР-4 при плотностях тока j=25 и 65 А/см^2 (длительность импульса τ=100 нс, количество импульсов облучения N=1).

Моделирование с помощью программы TRIM показало, что величина среднего проецированного пробега ионов углерода в исследуемых образцах R_p=0.36 мкм, максимальная концентрация вакансий залегает на глубине 0.26 мкм, что составляет примерно $0.7\cdot R_p$.

Исследование морфологии поверхности образцов проводилось на растровом электронном микроскопе (РЭМ) LEO – 1455 VP, определение элементного состава - с помощью энергодисперсионного безазотного спектрометра Aztec Energy Advanced X-Max 80.

Рентгеноструктурные исследования осуществлялись на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием CuK_α-излучения и геометрии скользящего пучка (α=1°). Параметр решетки *a* определялся по угловому положению дифракционной линии (211) α-Fe, размер областей когерентного рассеяния D и величина микродеформаций ε оценивались по уширению β дифракционных линий (110) и (211) α-Fe, соответственно.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены РЭМ-изображения поверхности стали до и после воздействия МИИП, полученные в режиме фазового контраста (BSD). Можно отметить, что до облучения на поверхности образцов присутствуют следы шлифовки, а после облучения рельеф поверхности сглаживается, более заметно для большей плотности тока (рис. 1б, в).

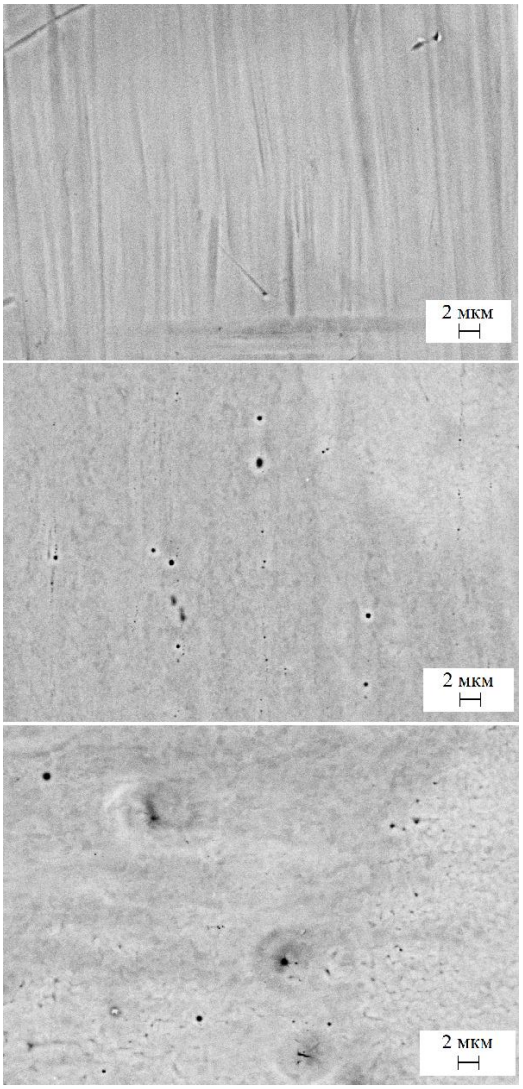


Рис. 1. Морфология поверхности исходного (а) и облучённых МИИП при плотностях тока 25 (б) и 65 А/см^2 образцов стали (в)

Рентгеноспектральный анализ показал равномерное распределение легирующих элементов в поверхностном слое для исходного образца (рис. 2а). После воздействия МИИП появляются локальные области размерами d=0.5-1 мкм, в которых содержание атомов Fe возрастает, а C – убывает (рис. 2б, в). Кроме этого, на поверхности образца, облученного с большей плотностью тока, можно наблюдать округлые углубления - кратеры диаметром около 3-6 мкм, в которых увеличива-

ется содержание атомов C, Mn, Cr (рис. 1в, 2в). Вокруг них видна зона деформированного материала образцов, во внутренней части - полости и микротрещины (рис. 1в).

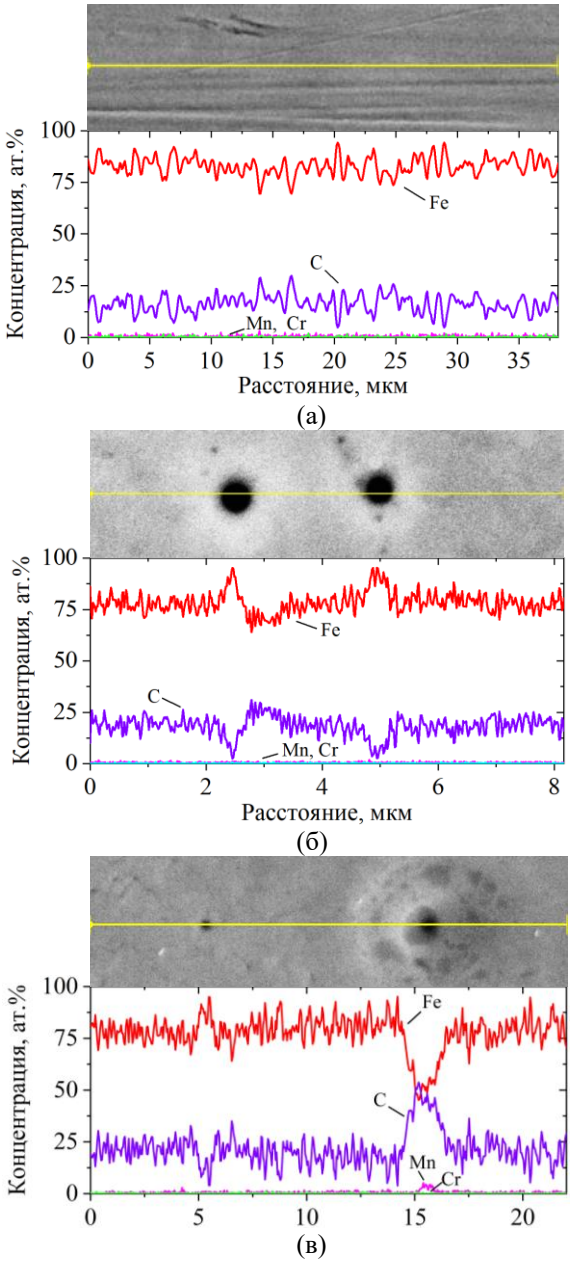


Рис. 2. Распределение вдоль произвольной линии химических элементов (Fe, C, Mn, Cr) на поверхности исходного образца (а) и после облучения МИИП при плотностях тока 25 (б) и 65 А/см^2 (в)

Известно [1-3], что концентрированные потоки энергии могут создавать в локальных объемах условия, приводящие к закалке расплавленного слоя поверхности металла, при этом ее рельеф может изменяться. Отсутствие следов шлифовки в данном случае указывает на то, что при воздействии МИИП происходит оплавление поверхности мишени и ее последующее затвердевание.

Образование кратеров является достаточно частым явлением при обработке поверхности металлов и сплавов МИИП и обусловлено оплавлением слоя с испарением материала мишени [1-3, 5, 6]. Определяющим фактором в образовании кратеров является также наличие инородных включений и пузырьков газа [2]. В [6] отмечается, что при воздействии МИИП на поверхность стали AISI 321 с режимом облучения, близким нашему (ионы C_n^+ и H^+, E = 250 кэВ, τ=100 нс, N = 1-50), образуются кратеры, предпочтительными местами для этого являются сульфидные или титаново-карбосульфидные включения. В нашем случае рентгеноспектральный анализ показал присутствие следов примеси S во включениях с Mn и Cr.

Результаты рентгенофазового анализа и оценки параметров тонкой структуры стали приведены на рис. 3-5.

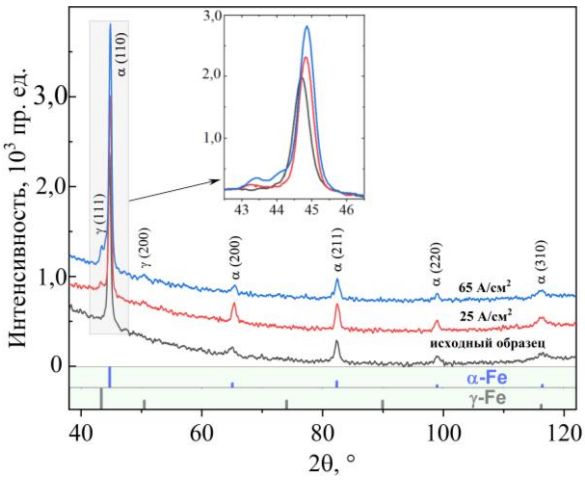


Рис. 3. Дифрактограммы образцов стали до и после облучения МИИП

На дифрактограмме исходного образца (рис. 3) присутствуют рефлексы α-Fe. После воздействия МИИП возле рефлекса (110) α-Fe можно заметить появление дифракционных линий принадлежащих предположительно γ-Fe и карбидным фазам (рис. 4). С увеличением дозы облуче-

ния наблюдается рост интенсивности дифракционных максимумов, соответствующих новым фазам, что указывает на увеличение их объемной доли. Наблюдаемое перераспределение интегральной интенсивности линий α-Fe свидетельствует об изменении текстуры модифицированного поверхностного слоя.

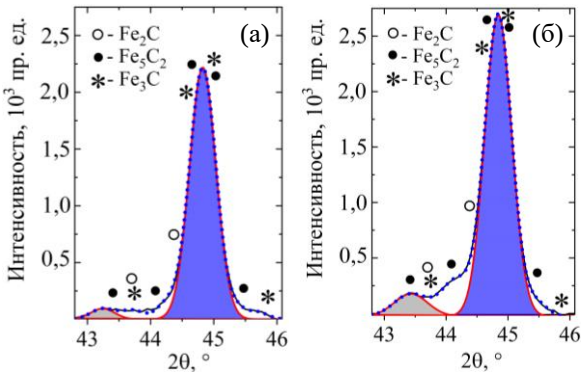


Рис. 4. Разделение профиля линии (110) α-Fe образцов стали после облучения МИИП с плотностью тока j=25 (а) и 65 А/см^2 (б)

Структура и фазовый состав при воздействии МИИП в значительной степени зависят от скорости охлаждения в процессе кристаллизации с образованием пересыщенного твердого раствора, что может привести к его распаду с выделением метастабильных фаз [1-3]. Появление новых фаз при импульсном ионном облучении (рис. 4) можно объяснить совместным радиационным, тепловым и ударно-механическим воздействием с повышением концентрации углерода в поверхностном слое стали.

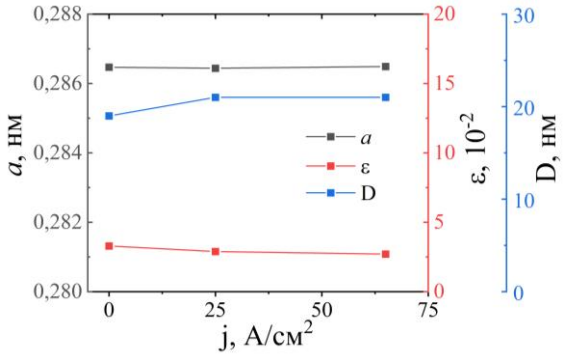


Рис. 5. Параметр решетки a, величина микродеформаций ε и размер областей когерентного рассеяния D стали, подвергнутой воздействию МИИП

Отсутствие изменений параметров тонкой структуры (рис. 5) может быть следствием повторной закалки при охлаждении расплавленного поверхностного слоя.

Заключение

В результате облучения мощным импульсным пучком ионов C_n^+ и H^+ с энергией E=250 кэВ (j=25 и 65 А/см^2, τ=100 нс, N=1) обнаружено изменение структуры и фазового состава стали 65, что обусловлено протеканием процессов оплавления и кристаллизации ее приповерхностного слоя. Процессы перераспределения химических элементов, накопление дефектов, развитие термоупругих напряжений способствует перестройке структуры под облучением и появлению новых фаз.

Библиографические ссылки

1. Ремнев Г. Е., Тарбоков В. А., Павлов С. К. Модифицирование материалов при воздействии мощных ионных пучков. *Физика и химия обработки материалов* 2021; (2): 5-26.
2. Ремнев Г.Е. Модификация материалов с использованием мощных ионных пучков. *Известия Томского политехнического университета* 2000; 303(2): 59-70.
3. Погребняк А.Д., Кульментьева О.П. Структурно-фазовые превращения в поверхностных слоях и свойства металлических материалов после импульсного воздействия пучков частиц. *Физическая инженерия поверхности* 2003; 1(2): 108-136.
4. Прокат из рессорно-пружинной углеродистой и легированной стали. Технические условия: ГОСТ 14959-79. М.: Изд-во стандартов; 1979. 14 с.
5. Потемкин Г.В., Лигачев А.Е., Жидков М.В., Колобов Ю.Р., Ремнев Г.Е., Бобрышев Б.Л. и др. Топография поверхности магния после обработки мощным импульсным пучком ионов углерода. В кн.: Углов В.В., редактор. Материалы 14-й Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом». (21-24 сентября 2021 года), г. Минск. Минск: Издательский центр БГУ; 2021. С. 345-348.
6. Zhidkov M.V., Ligachev A.E., Golosov E.V., Gazizova M.Y., Pavlov S.K., Remnev G.E. Study of craters formed on surface of AISI 321 stainless steel after high power ion-beam exposure. *Vacuum* 2022; 198: 1-8.

ТОНКАЯ СТРУКТУРА РЕЛЬСОВ ИЗ ЗАЭВТЕКТОИДНОЙ СТАЛИ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ

М.А. Порфирьев[1)], Ю.Ф. Иванов[2)], В.Е. Громов[1)], Ю.А. Шлярова[1)], Р.Е. Крюков[1)]
[1)]*Сибирский государственный индустриальный университет,*
ул. Кирова 42, Новокузнецк 654007, Россия, mporf372@gmail.com,
gromov@physics.sibsiu.ru, rubannikova96@mail.ru, rek_nzrmk@mail.ru
[2)]*Институт сильноточной электроники СО РАН, Россия,*
пр. Академический 2/3, Томск 634055, Россия, yufi55@mail.ru

Методами просвечивающий электронной дифракционной микроскопии проведено исследование морфологии структуры и фазового состава, дифракционной субструктуры в головке дифференцированно закаленных рельсов специального назначения ДТ400ИК после длительной эксплуатации (пропущенный тоннаж 187 млн. тонн) на поверхности катания и расстоянии 10 мм от нее по центральной оси. Установлено, что при длительной эксплуатации рельсов из заэвтектоидной стали в слое, расположенном на глубине 10 мм формируется преимущественно структура перлита пластинчатой морфологии. Показано, что размеры зерен перлита изменяются в пределах от 1.5 мкм до 25 мкм. Установлено, что пластины цементита перлитных колоний фрагментированы, т.е. разделены на отдельные области, размеры которых изменяются в пределах (10-12) нм.

***Ключевые слова*:** рельсы; тонкая структура; скалярная плотность дислокаций; цементит; разрушение; эксплуатация.

FINE STRUCTURE OF HAEUTECTOID STEEL RAILS DURING OPERATION

M.A. Porfiriev[1)], Yu.F. Ivanov[2)], V.E. Gromov[1)], Yu.A. Shlyarova[1)], R.E. Kryukov[1)]
[1)]*Siberian State Industrial University, 42 Kirova Str., 654007 Novokuznetsk, Russia,*
moefimov@mail.ru, gromov@physics.sibsiu.ru, rubanniko-va96@mail.ru, i.r.i.ss@yandex.ru
[2)]*Institute of High-Current Electronics SB RAS,*
2/3 Akademicheskiy Ave., 634055 Tomsk, Russia, yufi55@mail.ru

Transmission electron diffraction microscopy was used to study the morphology of the structure and phase composition, the diffractive substructure in the head of differentially hardened special-purpose rails DT400IK after long-term operation (missed tonnage 187 million tons) on the tread surface and a distance of 10 mm from it along the central axis. It has been established that during long-term operation of hypereutectoid steel rails in a layer located at a depth of 10 mm, a pearlite structure of lamellar morphology is predominantly formed. It is shown that the size of pearlite grains varies from 1.5 μm to 25 μm. It has been established that the cementite plates of pearlite colonies are fragmented; are divided into separate regions, the sizes of which vary within (10-12) nm.

Keywords: rails; fine structure; scalar dislocation density; cementite; destruction; exploitation; defect structure.

Введение

В связи с наметившейся в последние годы тенденцией возрастания скоростей и интенсивности железнодорожного транспорта в разряд актуальных задач выходит создание рельсов с высокими эксплуатационными характеристиками. Решение этой проблемы в России осуществляется с 2013 года путем производства длинномерных дифференцированно закаленных рельсов. Совершенствование технологии их производства возможно лишь при глубоком анализе механизмов формирования структуры, фазового состава и свойств и их эволюции при длительной эксплуатации.

По информации РЖД до 75% изъятий рельсов происходит по причине износа и контактно-усталостным дефектам, которые возникают, в основном, в поверхностных слоях [1-3]. Эти процессы во многом определяются формированием и

эволюцией дислокационной субструктуры. Она играет важную роль в формировании предела прочности и текучести, деформационном упрочнении и разрушении материалов, при фазовых и структурных превращениях.

Целью настоящей работы является анализ формирования дислокационной субструктуры в поверхностных слоях рельсов из заэвтектоидной стали после длительной эксплуатации.

Материал и методика исследования

Материалом исследования являются образцы дифференцированно закаленных рельсов категории ДТ400ИК из стали марки Э90ХАФ производства АО «Евраз-ЗСМК» после пропущенного тоннажа 187 млн. тонн брутто в процессе полигонных испытаний на экспериментальном кольце АО «ВНИИЖТ» (г. Щербенка). Элементный состав регламентирован ГОСТ 51685-2013 и ТУ 24.10.75111-298-057576.2017 РЖД. Морфологию структуры и фазового состава, дислокационную субструктуру определяли методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, прибор JEOL JEM2100F) [4]. Были выполнены исследования в головки рельсов вдоль центральной оси на расстояниях 0 и 10 мм от поверхности.

Результаты и их обсуждение

Структура стали на глубине 10 мм – перлит пластинчатой морфологии. Размеры зерен перлита изменяются в пределах от 1.5 мкм до 25 мкм. Существенно реже в исследуемой стали присутствуют зерна с глобулярными частицами цементита (глобулярный перлит) и зерна, в которых наряду с цементитом пластинчатой морфологии присутствуют частицы глобулярные. Пластины цементита фрагментированы, т.е. разделены на отдельные области, размеры которых изменяются в пределах (10-12) нм.

Наблюдаются зерна перлита с хаотически распределенными дислокациями и зерна перлита, дислокации в которых формируют сетчатую субструктуру. В первом случае скалярная плотность дислокаций составляет $\langle\rho\rangle = 3.3\cdot10^{10}$ см^2; во втором случае – $\langle\rho\rangle = 5.2\cdot10^{10}$ см^2.

Исследуемая сталь находится в упруго-напряженном состоянии. Об этом свидетельствуют изгибные экстинкционные контуры, присутствующие на электронно-микроскопических изображениях структуры тонких фольг. Источниками кривизны-кручения кристаллической решетки являются границы раздела зерен перлита и пластины цементита перлитных колоний (рис. 1а). В пределах перлитной колонии изгибные контуры могут располагаться как поперек, так и вдоль пластин феррита, разделяющих соседние пластины цементита. Это свидетельствует о сложном упруго напряженном состоянии исследуемого материала. Источниками полей напряжений также могут являться торцы пластин цементита (рис. 1б).

Анализируя изображение структуры стали, приведенное на рис. 1б, можно отметить следующее. Во-первых, экстинкционный контур, прилегающий к торцу пластины цементита, имеет толщину 5.5 нм (рис. 1б, контур 1). Во-вторых, этот же контур, прилегающий к боковой грани пластины цементита, имеет толщину 17 нм, т.е. в ≈3 раза толще противоположного края контура. В-третьих, контур, замыкающийся на боковой грани пластины цементита (рис. 1б, контур 2), имеет среднюю толщину 11 нм, а контур, пересекающий пластину феррита, т.е. начинающийся и заканчивающийся на расположенных рядом пластинах цементита (рис. 1б, контур 3), имеет толщину ≈20 нм. Учитывая экспериментально установленные факты, свидетельствующие о том, что поперечные размеры (толщина) изгибного контура обратно пропорциональны кривизне-кручению кристаллической решетки материала (величине упругих напряжений материала) [1, 5], можно заключить, что наиболее напряженными участками перлитной структуры исследуемой стали являются торцы пластин цементита,

обрывающиеся в объеме перлитной колонии.

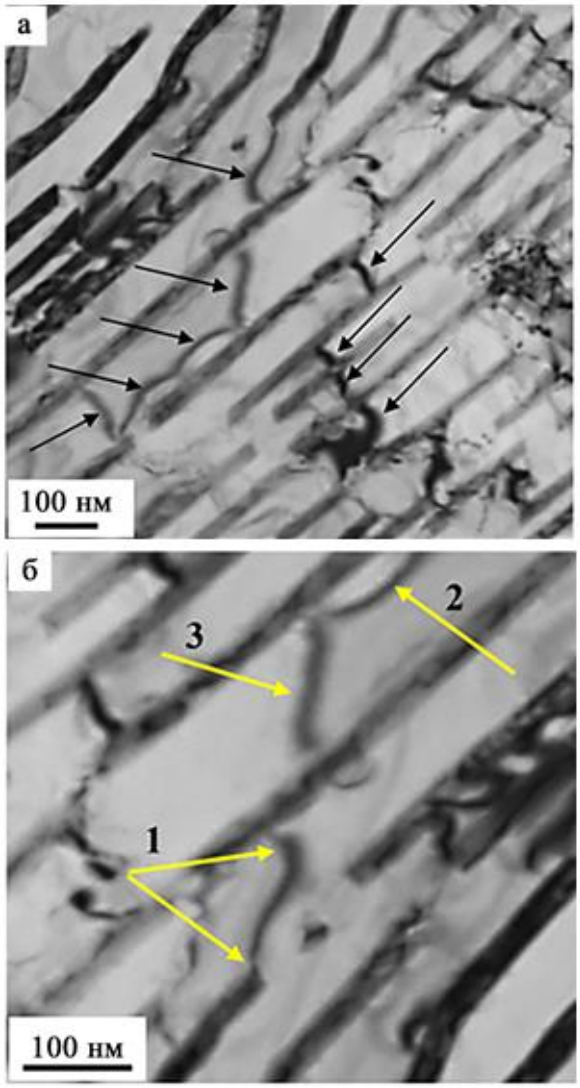


Рис. 1. Изгибные экстинкционные контуры (указаны стрелками), наблюдающиеся в структуре стали в слое на глубине 10 мм от поверхности катания.

Заключение

Установлено, что при длительной эксплуатации рельсов из заэвтектоидной стали в слое, расположенном на глубине 10 мм, формируется преимущественно структура перлита пластинчатой морфологии. Показано, что размеры зерен перлита изменяются в пределах от 1.5 мкм до 25 мкм. Установлено, что пластины цементита перлитных колоний фрагментированы, т.е. разделены на отдельные области, размеры которых изменяются в пределах (10-12) нм. Показано, что в пластинах феррита перлитных колоний присутствует дислокационная субструктура с хаотически распределенными дислокациями и дислокациями, формирующими сетки. В первом случае скалярная плотность дислокаций составляет $<\rho> = 3{,}3\cdot10^{10}$ см$^{-2}$; во втором случае – $<\rho> = 5{,}2\cdot10^{10}$ см$^{-2}$. Установлено, что исследуемая сталь находится в упруго-напряженном состоянии, о чем свидетельствуют изгибные экстинкционные контуры, присутствующие на электронно-микроскопических изображениях структуры тонких фольг.

Библиографические ссылки

1. Yuriev A.A., Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Rubannikova Yu.A., Starostenkov M.D., Tabakov P.Y. Structure and Properties of Lengthy Rails after Extreme Long-Term Operation. Materials Research Forum LLC; 2021. 189 p.
2. Григорович К.В., Громов В.Е., Кузнецов Р.В., Иванов Ю.Ф., Шлярова Ю.А. Формирование тонкой структуры перлитной стали при сверхдлительной пластической деформации. *Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки* 2022; 503(1): 69-72.
3. Панин В.Е., Иванов Ю.Ф., Юрьев А.А., Громов В.Е., Панин С.В., Кормышев В.Е., Рубанников Ю.А. Эволюция тонкой структуры и свойств металла рельсов при длительной эксплуатации. *Физическая мезомеханика* 2020; 23(5): 85-94.
4. Egerton F.R. Physical Principles of Electron Microscopy. Basel: Springer International Publishing; 2016. 196 p.
5. Громов В.Е., Козлов Э.В., Базайкин В.И., Целлермаер В.Я., Иванов Ю.Ф. Физика и механика волочения и объемной штамповки. М.: Недра; 1997. 280 с.

ВЛИЯНИЕ ДОЗЫ ИМПЛАНТАЦИИ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ВЫСОКИМИ ДОЗАМИ ИОНОВ ОЛОВА

И.А. Романов[1)], Ф.Ф. Комаров[2)], E. Wendler[3)]
[1)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, romivan@bsu.by
[2)]*Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем имени Севченко, ул. Курчатова 7, Минск 220045, Беларусь, komarovf@bsu.by*
[3)]*Йенский университет им. Ф. Шиллера, пл. Макс-Виен 1, Йена 07743, Германия*

Исследуемые структуры изготовлены методом имплантации ионов олова с энергией 80 кэВ и дозами 1×10^{17}, 5×10^{16} и 2.5×10^{16} см$^{-2}$ в термически выращенные слои SiO_2 с последующей термообработкой при 900 °C в течение часа на воздухе. Методом измерения зависимостей $U(t)$ и вольт-амперных характеристик установлено, что увеличение дозы имплантации с 2.5×10^{16} до 1×10^{17} см$^{-2}$ приводит к увеличению проводимости имплантированных и отожженных слоев в 9 раз и уменьшению доли захваченных на ловушки носителей заряда в 1.5 раза. Сделан вывод, что при увеличении дозы имплантации механизм переноса носителей заряда путем туннелирования между ловушками начинает преобладать над механизмом захвата носителей заряда на ловушки.

Ключевые слова: ионная имплантация; оксид кремния; оксид олова; вольт-амперные характеристики; ловушки**.**

ELECTRICAL PROPERTIES OF SILICON OXIDE LAYERS IMPLANTED WITH HIGH FLUENCES OF TIN IONS

Ivan Romanov[1)], Fadei Komarov[2)], Elke Wendler[3)]
[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave, 220030 Minsk, Belarus, romivan@bsu.by*
[2)]*Sevchenko Research Institute of Applied Physical Problems, Belarusian State University, 7 Kurchatova Str., 220045 Minsk, Belarus, komarovf@bsu.by*
[3)]*Institut für Festkörperphysik, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1 Max-Wien-Platz, D-07743 Jena, Germany*

Samples of SiO_2(130 nm)/Si were implanted with Sn^+ ions (80 keV, 2.5×10^{16}, 5×10^{16} and 1×10^{17} cm^{-2}) at room temperature and afterwards annealed at 900 °C for 60 minutes in ambient air. Current-voltage characteristics and voltage-time dependencies were investigated under positive bias on the silicon substrate. A 1M solution of Na_2SO_4 was used as a contact to the implanted layer. It was found that increasing the implantation dose from 2.5×10^{16} to 1×10^{17} cm^{-2} leads to a nine-fold increase in the conductivity of the implanted layers and a 1.5-fold decrease in the fraction of charge carriers trapped. It is concluded that as the implantation dose increases, the mechanism of charge carrier transport through tunneling between traps begins to dominate over the mechanism of charge carrier capture by traps.

Keywords: ion implantation; silicon oxide; tin oxide; current-voltage characteristics; traps.

Введение

Оксид кремния, имплантированный высокими дозами ионов олова и прошедший термообработку, обладает интенсивной люминесценцией в фиолетовой области спектра и является перспективным материалом для создания светоизлучающих устройств на базе кремния [1].

Однако создание эффективных источников света на основе SiO_2 затруднено в виду того, что этот материал обладает крайне низкой проводимостью и подвижностью носителей заряда. Увеличить проводимость SiO_2 представляется возможным путем введения дополнительных дефектов методом ионной имплантации.

Высокодозная ионная имплантация примесей в SiO_2 приводит к образованию

большого количества электронных и дырочных ловушек, которые существенно влияют на проводимость имплантированных слоев. В качестве ловушек в SiO_2 могут выступать как дефекты матрицы оксида кремния, так и дефекты, содержащие имплантированные атомы [2]. Варьируя параметры имплантации, можно управлять электрофизическими свойствами имплантируемых диэлектрических слоев.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния дозы имплантации ионов олова на электрофизические свойства имплантированных и отожженных слоев SiO_2.

Материалы и методы исследования

Имплантация ионов Sn^+ с энергией 80 кэВ и дозами 1×10^{17}, 5×10^{16} и 2.5×10^{16} см$^{-2}$ проводилась в термически выращенный на кремнии *p*-типа SiO_2 толщиной 130 нм. Отжиг имплантированных образцов проводился при температуре 900 °C в течение часа на воздухе.

Для исследования электрофизических свойств имплантированных и отожженных образцов проводилось измерение зависимостей $U(t)$ при пропускании через образцы постоянного тока 25 мкА см$^{-2}$ и измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) при положительном смещении подложки. В качестве катода к имплантированным слоям SiO_2 использовался 1М водный раствор Na_2SO_4 с площадью контакта 0.2 см^2.

Результаты и их обсуждение

По данным просвечивающей электронной микроскопии имплантированные и отожженные слои SiO_2 характеризуются неоднородным распределением преципитатов по глубине. После имплантации и термической обработки толщины диэлектрических слоев составили 130, 125 и 93 нм для образцов, имплантированных дозами 2.5×10^{16}, 5×10^{16} и 1×10^{17} см$^{-2}$ соответственно.

Протекание через образцы постоянного тока приводит к увеличению потенциала на аноде за счет накопления заряда на ловушках. Оценить концентрацию и сечение захвата ловушек можно по характеристикам $U(t)$. Без учета пространственного распределения ловушек зависимость $U(t)$ в первом приближении определяется выражением [3]:

$$U(t) = U_0 + \frac{ed}{\varepsilon\varepsilon_0}\sum_{i=1}^{n} N_i\left[1-\exp\left(-\frac{\sigma_i j t}{e}\right)\right]$$

где U_0 – смещение напряжения в начальный момент времени, e – заряд электрона, ε – диэлектрическая проницаемость материала, ε_0 – электрическая постоянная, d – толщина диэлектрика, j – плотность тока, t – время, N_i и σ_i – концентрация и сечение захвата i-го типа ловушек.

На рисунке 1 представлены измеренные и моделированные характеристики $U(t)$. Экспериментальные зависимости аппроксимированы с учетом ловушек двух типов: с большим и малым сечением захвата. Полученные значения концентраций ловушек в имплантированных и отожженных слоях (2×10^{12} – 8×10^{12} см$^{-2}$) близки к значениям концентрации электронных ловушек в термическом SiO_2 [3]. Произведение концентрации и сечения захвата ловушек $\gamma=N\sigma$ позволяет оценить долю захваченных носителей заряда. В таблице представлены значения сечений захвата ловушек и параметров γ, нормированных на толщины диэлектрических слоев.

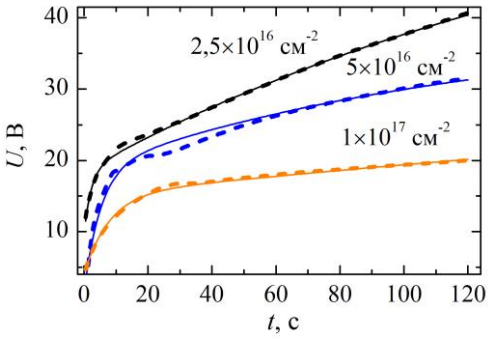


Рис. 1. Зависимости $U(t)$, измеренные при пропускании через имплантированные и отожженные образцы постоянного тока величиной 25 мкА см$^{-2}$ (пунктирные линии). Сплошные линии – аппроксимация

Как видно из таблицы, увеличение дозы имплантации приводит к увеличению сечения захвата σ_1 и уменьшению параметров γ_1 и γ_2. Это является свидетельством того, что увеличение дозы имплантации приводит к уменьшению способности имплантированных слоев захватывать и удерживать носители заряда [3].

Таблица. Сечения захвата ловушек и параметры γ, нормированные на толщины имплантированных и отожженных слоев SiO_2

Доза имплантации, $см^{-2}$	σ_1 $\times10^{-12}$, $см^2$	σ_2 $\times10^{-14}$, $см^2$	γ_1 $\times10^{3}$, $см^{-1}$	γ_2 $\times10^{3}$, $см^{-1}$
2.5×10^{16}	3.0	3.6	350	21
5×10^{16}	1.2	5.3	280	15
1×10^{17}	0.8	1.7	240	8,4

Вольт-амперные характеристики образцов изображены на рисунке 2. Как видно из рисунка, ВАХ имеют сложную форму и смещаются в область слабых полей с увеличением дозы имплантации.

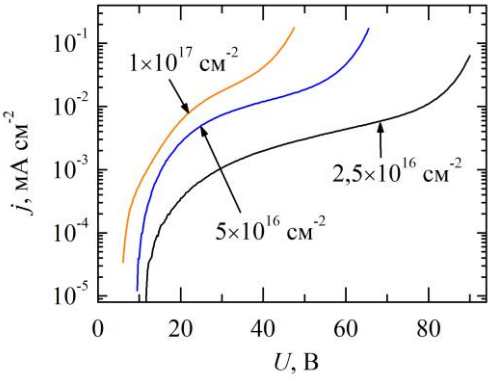


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики имплантированных и отожженных образцов

Основным механизмом проводимости диэлектриков с высокой концентрацией дефектов является туннелирование носителей заряда между локализованными состояниями (энергетическими уровнями ловушек) в запрещенной зоне SiO_2 [2]. При этом увеличение концентрации локализованных состояний приводит к увеличению проводимости имплантированных слоев [2]. Путем аппроксимации ВАХ линейными зависимостями в диапазоне токов 10^{-4}–10^{-2} мА $см^{-2}$ установлено, что проводимость имплантированных слоев увеличивается от 1.2×10^{-12} до 11×10^{-12} $Ом^{-1}$ $см^{-1}$ с увеличением дозы имплантации от 2.5×10^{16} до 1×10^{17} $см^{-2}$. Проводимость исходного SiO_2 составляет 0.26×10^{-12} $Ом^{-1}$ $см^{-1}$.

Увеличение проводимости имплантированных слоев с увеличением дозы имплантации сопровождается уменьшением способности диэлектрических слоев захватывать и удерживать носители заряда. Это можно объяснить тем, что при увеличении концентрации ловушек расстояние между ними становится настолько мало, что носители заряда могут туннелировать между ними без выхода в разрешенную зону. При этом механизм переноса носителей заряда путем туннелирования между ловушками начинает преобладать над механизмом захвата носителей.

Заключение

Исследовано влияние дозы имплантации на электрофизические свойства слоев SiO_2, имплантированных ионами олова с энергией 80 кэВ и дозами 1×10^{17}, 5×10^{16} и 2.5×10^{16} $см^{-2}$, прошедших термообработку при 900 °C. Установлено, что увеличение дозы имплантации с 2.5×10^{16} до 1×10^{17} $см^{-2}$ приводит к увеличению проводимости в 9 раз и уменьшению доли захваченных на ловушки носителей заряда в 1.5 раза. Это объясняется тем, что при увеличении дозы имплантации механизм туннелирования между ловушками начинает преобладать над механизмом захвата носителей заряда.

Библиографические ссылки

1. Romanov I., Komarov F., Parkhomenko I., Vlasukova L., Makhavikou M., Milchanin O., Neethling J. Fluence effect on photo-and electroluminescence of silica layers implanted with Sn^+ ions. *Materials Letters* 2022; 308: 131070 (9 p.).
2. Насыров К. А., Гриценко В. А. Механизмы переноса электронов и дырок в диэлектрических плёнках. *Успехи физических наук* 2013; 183(10): 1099-1114.
3. Arnold D., Cartier E., DiMaria D. J. Theory of high-field electron transport and impact ionization in silicon dioxide. *Physical Review B* 1994; 49(15):10278-10297.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ АКТИНОСТЬ ПЛЕНОЧНЫХ ГЕТЕРООКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСНОГО TiO_2 В УСЛОВИЯХ ЕСТЕСТВЕННОГО ОСВЕЩЕНИЯ ПЕРЕМЕННОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ

Т.В. Свиридова, В.Б. Оджаев, Д.В. Свиридов
Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, sviridov@bsu.by, odzaev@bsu.by

Показано, что гетерооксидные композиты TiO_2/MoO_3 и $TiO_2/NiMo_6O_{24}H_6^{4+}$, обеспечивающие возможность накопления фотоиндуцированного заряда в виде молибден-водородных бронз и восстановленных форм полиоксометаллатов, демонстрируют интегрирующую способность в условиях естественного облучения переменной интенсивности, что обеспечивает повышение эффективности использования неравновесных носителей заряда в фотоиндуцированных поверхностных окислительных процессах. В частности, результатом перехода к композитам TiO_2/MoO_3 является увеличение скорости окисления зондового красителя Родамин 6G до 9 раз в цикле «день-ночь» при экспонировании в течение 10 суток.

Ключевые слова: фотокаталитические покрытия; наногетероструктуры «оксид-оксид»; запасание заряда; солнечное облучение.

OXIDATION ACTIVITY OF TITANIA-BASED HETEROOXIDE FILM COMPOSITES UNDER NATURAL LIGHT ILLUMINATION OF VARIBLE INTENSITY

T. Sviridova, V. Odzhaev, D. Sviridov
[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,*
sviridov@bsu.by, odzaev@bsu.by

Thin-film photocatalysts prepared from nanoheterostructures TiO_2/MoO_3 и $TiO_2/NiMo_6O_{24}H_6^{4+}$ derived via sol-gel technique or immobilization of $/NiMo_6O_{24}H_6^{4+}$ at the surface of TiO_2 cores demonstrates pronounced ability to accumulate photoinduced charges upon actinic illumination. The charge storage ability is due to formation of hydrogen-molybdenum bronzes and polyoxometallate reduced forms, which are able to produce peroxo compounds due to interaction with air oxygen during storage. These peroxo compounds contribute to the oxidation activity of photocatalysts both under illumination and under dark conditions, whereas their generation being equivalent to the radical enhancement of lifetime of nonequilibrium charge carriers. As the result, the composite photocatalysts TiO_2/MoO_3 and $TiO_2/NiMo_6O_{24}H_6^{4+}$ exhibit integrating properties and enhanced effectiveness of consumption of photocharges in the interfacial reactions which are responsible photocatalyst oxidation properties. Thus, under conditions of long-term (10 days) solar light exposure (in the day-night cycles) the rate of degradation of Rhodamine 6G (used as the probing dye) exhibits a nine-fold increase when coming from bare TiO_2 to TiO_2/MoO_3 photocatalyst. This opens fresh avenues of development of novel highly efficient self-cleaning and self-sterilizing photocatalytically–active materials which are specially adapted to the operation under conditions of variable light intensity typical for solar light illumination.

Keywords: photocatalytically-active coatings; oxide nanoheterostructures; photocharge accumulation; solar light.

Введение

Наблюдающийся в последние десятилетия повышенный интерес к полупроводниковому фотокатализу обусловлен перспективами его применения для создания экологически чистых технологий безреагентной очистки воздушных и водных сред [1]. Наиболее перспективным и широко используемым на практике фотокатализатором является диоксид титана анатазной модификации, проявляющий фотокаталитическую активность в условиях ультрафиолетового облучения. При этом облучение сопровождается генерацией электрон-дырочных пар, которые, в свою очередь, способны участвовать

в последовательности окислительно-восстановительных процессов, протекающих через стадии формирования активных форм кислорода и обеспечивающих деструкцию органических молекул, а также инактивации патогенных вирусов и бактерий. Комбинирование дисперсного диоксида титана с дисперсными оксидами переходных элементов выраженно слоистого строения (WO_3, MoO_3, V_2O_5) позволяет осуществить эффективное разделение фотоиндуцированных зарядов с переносом фотоэлектронов из диоксид-титановой фотогенерирующей фазы во второй аккумулирующий оксид и накопление в последнем в виде частично восстановленных центров в катионной подрешетке оксида и водородных бронз [2].

На поверхности аккумулирующих оксидов в результате взаимодействия центров накопления заряда с молекулярным кислородом происходит генерация пероксида водорода, что придает гетерооксидным композитам высокий уровень наведенной окислительной активности. С другой стороны, комбинирование в рамках единой системы дисперсного диоксида титана и химически иммобилизованного к поверхности анатазных кристаллитов гетерополимолибдата $NiMo_6O_{24}H_6^{4+}$(ГПМ) обеспечивает конверсию пероксида водорода в свободные ОН-радикалы, что, в свою очередь, является дополнительным фактором, способным управлять окислительной (в том числе и патофизиологической) активностью TiO_2 [3, 4]. С другой стороны, возможность фотокаталитических систем проявлять «отложенную» фотоокислительную активность в условиях нестационарного облучения открывает возможность повышения общей эффективности фотокаталитического процесса. Целью настоящего исследования являлось изучение фотокаталитической и наведенной окислительной активности гетерооксидных композитов на основе диоксида титана, слоистого редокс-активного оксида (гексагонального MoO_3) и гетерополимолибдата никеля в условиях длительного естественного облучения переменной интенсивности.

Использованные в работе пленочные фотокатализаторы были получены на основе дисперсных TiO_2 и *h*-MoO_3, синтезированных путем гидролиза хлорида титана и сольвотермического выращивания кристаллитов MoO_3 из оксокислот [2]. Окислительная активность оценивалась по величине деструкции зондового красителя Родамин 6G, найденной из данных об оптическом отражении, пересчитанных в относительную поверхностную концентрацию по формуле Кубелки-Мунка.

В рамках настоящего исследования была использована схема фотокаталитического эксперимента, имитирующая условия естественного облучения на географической широте Республики Беларусь в осенне-зимний период (что обеспечивалось непрерывным чередованием временных промежутков «облучение/темновой режим» с исключением промежутков частичного облучения).

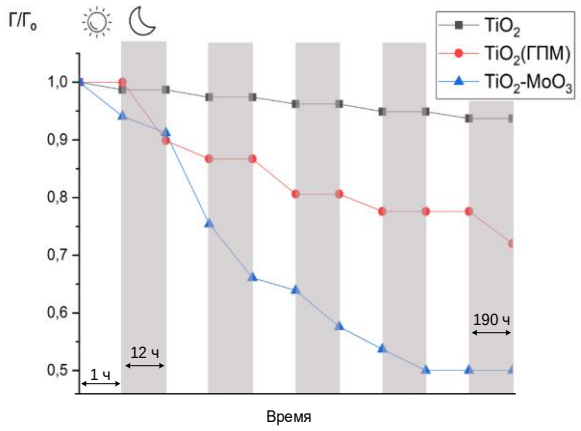


Рис. 1. Кинетика деградации зондового красителя Родамин 6G в условиях естественного (солнечного) облучения. Временная шкала нелинейная, общее продолжительность эксперимента 243 ч

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, результатом химической иммобилизации ГПМ к поверхности частиц дисперсного диоксида титана (иммобилизация выполнялась за счет связывания адсорбированного ГПМ в виде цинковой соли) является резкое

повышение фотоокислительной активности, которая в 5 раз превышает активность пленок индивидуального диоксида титана. При этом указанное повышение связано, в первую очередь, с ростом фотокаталитической активности в условиях прямого облучения, в то время как наведенная окислительная активность в случае композитов такого рода оказывается крайне незначительной. С другой стороны, наведенная окислительная активность композита TiO_2(ГПМ) в темновых условиях оказывается выраженно пролонгированной во времени и в полной мере проявляется лишь в течение продолжительного временного промежутка (более чем 190 ч) как существенное падение поверхностной концентрации хемосорбированного красителя. Последнее обстоятельство может быть связано с блокированием значительной части терминальных ОН-групп на поверхности диоксид-титановых частиц хемосорбированным гетерополимолибдатом.

Комбинирование в рамках единой фотокаталитической системы фотоактивной составляющей (диоксид титана) и редокс-активного оксида выраженно слоистого строения (гексагональный триоксид молибдена) также приводит к росту общей способности к фотоокислению (самоочищению), что, однако, в сопоставимом масштабе связано с повышением как собственно фотокаталитической, так и наведенной окислительной активности. В отличие от системы «диоксид титана – гетерополимолибдат» в данном случае наблюдается относительно быстрое (в течение 12 часов) расходование фотогенерированного заряда, что согласуется с высказанным выше предположением о роли терминальных ОН-групп на поверхности оксидных фаз. В данном случае ОН-группы остаются свободными, что способствует быстрому расходованию фотогенерированного заряда в процессах прямого фотоокисления.

Заключение

Выполненное исследование свидетельствует о том, что комбинирование в рамках гетерооксидного композиционного фотокатализатора фотогенерирующей (диоксид титана) и редокс-активной (гексагональный триоксид молибдена, гетерополимолибдат) составляющих существенно повышает фотокаталитическую активность гетерооксидного покрытия в условиях естественного (солнечного) облучения за счет резкого увеличения времени жизни фотогенерированных форм активного кислорода; при этом за счет наличия фотоаккумуляторной функции обеспечивается интегрирование светового воздействия в процессе изменения его интенсивности. Это открывает новые возможности по созданию самоочищающихся и самодезинфицирующихся покрытий, функционирующих в условиях естественного облучения переменной интенсивности.

Работа выполнена в рамках задания 3.11.4 Государственной программы научных исследований «Фотоника и электроника для инноваций», номер госрегистрации 20212675.

Библиографические ссылки

1. Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena. *Surface science reports* 2008; 63(12): 515-582.
2. Sviridova T.V., Sadovskaya L.Y., Shchukina E.M., Logvinovich A.S., Shchukin D.G., Sviridov D.V. Nanoengineered thin-film TiO_2/h-MoO_3 photocatalysts capable to accumulate photoinduced charge. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2016; 327: 44-50.
3. Sviridova T.V., Sadovskaya L.Y., Konstantinova E.A., Belyasova N.A., Kokorin A.I., Sviridov D.V. Photoaccumulating TiO_2–MoO_3, TiO_2–V_2O_5, and TiO_2–WO_3 Heterostructures for Self-Sterilizing Systems with the Prolonged Bactericidal Activity. *Catalysis Letters* 2019; 149: 1147-1153.
4. Kokorin A.I., Sviridova T.V., Kolbanev I.V., Sadovskaya L.Y., Degtyarev E.N., Vorobieva G.A., Sviridov D.V. Structure and photocatalytic properties of TiO_2/MoO_3 and TiO_2/V_2O_5 nanocomposites obtained by mechanochemical activation. *Russian Journal of Physical Chemistry B* 2018; 12: 330.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА СИСТЕМЫ Zr-Nb-H

Е.Н. Степанова[1)], Г.П. Грабовецкая[2)], М.А. Кругляков[1)], Р.С. Лаптев[1)], А.Д. Тересов[3)]
[1)]*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина 30, Томск 634055, Россия*
[2)]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, пр. Академический 2/4, Томск 634055, Россия*
[3)]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический 2/3, Томск 634055, Россия,*
enstepanova@tpu.ru, grabg@ispms.ru, kruglyakov97@tpu.ru, laptev.roman@gmail.com, tad514@sibmail.com

Влияние режимов облучения импульсным электронным пучком (ИЭП) на структуру и механические свойства сплава Zr-1Nb с содержанием водорода 0.0014 и 0.21 мас.% (далее сплавы Zr-1Nb и Zr-1Nb-0.21H). Методами оптической и электронной микроскопии, а также рентгеноструктурного анализа установлено, что облучение исследуемых циркониевых сплавов в режиме без плавления поверхности не изменяет морфологию и фазовый состав сплавов. После облучения ИЭП в режиме плавления поверхности в приповерхностном слое сплавов наблюдается растворение частиц фазы β-Nb и формирование пластинчатой структуры независимо от концентрации водорода. Определены механические свойства сплавов в зависимости от режима облучения ИЭП. Показано, что формирование пластинчатой структуры в приповерхностном слое приводит к повышению прочностных характеристик сплавов Zr-1Nb и Zr-1Nb-0,21H при растяжении в интервале температур 293–673 К на 25–10%.

Ключевые слова: циркониевый сплав; водород; импульсный электронный пучок; рентгеноструктурный анализ; позитронная спектроскопия; электронная микроскопия; прочностные характеристики.

EFFECT OF IRRADIATION WITH A PULSED ELECTRON BEAM ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF Zr-Nb-H SYSTEM ALLOY

E.N. Stepanova[1)], G.P. Grabovetskaya[2)], M.A. Kruglyakov[1)], R.S. Laptev[1)], A.D. Teresov[3)]
[1)]*National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Ave., 634055 Tomsk, Russia*
[2)]*Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, 2/4 Akademichesky Ave., 634055 Tomsk, Russia*
[3)]*Institute of High-Current Electronics SB RAS, 2/3 Akademichesky Ave., 634055, Tomsk, Russia,*
enstepanova@tpu.ru, grabg@ispms.ru, kruglyakov97@tpu.ru, laptev.roman@gmail.com, tad514@sibmail.com

The effect of pulsed electron beam (PEB) irradiation modes on structure and mechanical strength of the Zr-1 wt.% Nb alloy with a hydrogen content of 0.0014 and 0.21 wt.% (hereinafter, Zr-1Nb and Zr-1Nb-0.21H alloys, respectively). Using optical and electron microscopy, as well as X-ray diffraction analysis, it has been established that irradiation of Zr-1Nb and Zr-1Nb-0.21H alloys in the mode without surface melting does not change the morphology and phase composition of their structure. After irradiation with PEB in the surface melting mode, dissolution of particles of the β-Nb phase and the formation of a lamellar structure are observed in the near-surface layer of the alloys, regardless of the hydrogen concentration. The mechanical strength of the near-surface layer of the alloys is determined depending on the mode of irradiation with the PEB. It is shown that the formation of a lamellar structure in the near-surface layer leads to an increase in the strength characteristics of the Zr-1Nb and Zr-1Nb-0.21H alloys under tension in the temperature range of 293–673 K by 25–10%.

Keywords: zirconium alloy; hydrogen; pulsed electron beam; X-ray diffraction analysis; positron spectroscopy; electron microscopy; strength characteristics.

Введение

В последние годы для повышения эксплуатационных характеристик металлических материалов и создания защитных покрытий используется модификация поверхности путем ее облучения электронными пучками. В процессе воздействия ИЭП в приповерхностных слоях материала возникают большие градиенты температур и напряжений, в результате чего происходит образование дефектов. На плотность и тип образующихся при облучении дефектов может также влиять присутствие в материале водорода. Водород может индуцировать образование в материале новых дефектов и активно взаимодействовать с уже имеющимися дефектами структуры [1]. Все это может влиять на механические свойства облученного материала.

Целью данной работы было исследование влияния режима облучения ИЭП на структуру и механические свойства циркониевых сплавов Zr-Nb и Zr-Nb-H.

Материал и методы исследования

В качетсве материала исследования был использован сплав циркония Zr-1Nb. Наводороживание сплава до концентрации ~0.21 мас.% проводили методом Сиверста (T=773 K, p=1 атм). Облучение сплава было проведено тремя импульсами ИЭП с длительностью импульса 50 мкс и частотой 0.3 $с^{-1}$ с плотностью энергии 5 $Дж/см^2$ (без плавления поверхности – режим 1) и 12 $Дж/см^2$ (с плавлением поверхности – режим 2) [2]. Испытания на растяжение проводили при температурах 293–873 K с начальной скоростью $6.9\cdot10^{-3}$ $с^{-1}$. Исследование влияния формирования в приповерхностном слое пластинчатой структуры на характеристики ползучести циркониевых сплавов было проведено при 673 K в интервале скоростей 10^{-5}–10^{-7} $с^{-1}$.

Результаты и их обсуждение

Исследуемый Zr-1Nb сплав имеет поликристаллическую структуру с размером зерен фазы α-Zr в поперечном сечении 3-5 мкм, в продольном – 8-12 мкм. На границах и в объеме зерен присутствуют частицы вторичных фаз β-Nb и β-Zr, общая объемная доля которых ~2.5 об.%.

Размеры зерен и выделений вторичных фаз в процессе наводороживания не изменялись, но рентгеноструктурный анализ показал наличие в сплаве Zr-1Nb-H выделений гидридов ZrH и ZrH_2.

Облучение ИЭП в режиме 1 не изменяет средний размер зерен, объемную долю и распределение частиц вторичных фаз в сплавах. В то же время в приповерхностном слое обоих сплавов увеличивается как плотность дислокаций с $1.6\cdot10^{13}$ до $1.5\cdot10^{14}$ $м^{-2}$, так и величина микроискажений кристаллической решетки фазы α-Zr – с $3.2\cdot10^{-4}$ до $1.0\cdot10^{-3}$, что свидетельствует об увеличении внутренних напряжений в приповерхностном слое.

В результате облучения ИЭП в режиме 2 в приповерхностном слое сплава Zr-1Nb толщиной 8-12 мкм формируется пластинчатая структура с размерами пакетов параллельных пластин 1-2 мкм [3]. Ширина пластин в пакетах колеблется от 20 до 300 нм. Пластины являются α- и α'-фазами циркония. В модифицированном слое отсутствуют выделения фазы β-Nb. Плотность дислокаций и величина микроискажений кристаллической решетки фазы α-Zr после облучения в режиме 2 увеличиваются по сравнению с необлученным и облученным в режиме 1 сплавами.

После облучения в режиме 2 в приповерхностном слое сплава Zr-1Nb-H также формируется пластинчатая структура и увеличиваются плотность дислокаций и величина микроискажений кристаллической решетки. В основном объеме указанные параметры структуры практически не отличаются от исходных значений. При этом в приповерхностном слое шириной ~2 мкм гидриды не наблюдаются, но общая концентрация водорода в сплаве уменьшается незначительно (на 0.003–0.006 мас. %).

Механические испытания показали, что облучение ИЭП в режиме 1 практически

не изменяет прочностные и пластические характеристики исследуемых сплавов. После облучения в режиме 2 прочностные характеристики обоих сплавов в интервале температур 293-673 К увеличиваются на 25-15 %. При более высоких температурах испытания (723-873 К) облучение ИЭП в режиме 2 практически не влияет на прочностные и пластические характеристики обоих сплавов.

Детальное исследование деформационного рельефа после растяжения при комнатной температуре показало, что в процессе деформации на стадии упрочнения на поверхности образцов сплава Zr-1Nb-H образуются микротрещины. В объеме сплава трещины отсутствуют. После облучения указанного сплава в режиме 2 трещины на его поверхности после деформации на стадии упрочнения не наблюдаются. Поверхность разрушения сплава как до, так и после облучения имеет вид вязко-хрупкого излома. Можно предполагать, что растворение гидридов в приповерхностном слое в процессе облучения задерживает образование поверхностных трещин, что приводит к увеличению однородной деформации.

На кривых ползучести исследуемых сплавов как до, так и после облучения имеются три стадии ползучести: неустановившаяся, установившаяся и ускоренная. Облучение сплавов ИЭП в режиме 2 приводит к снижению скорости установившейся ползучести при увеличении времени до разрушения и деформации, достигаемой на стадии установившейся ползучести.

Зависимость скорости установившейся ползучести от напряжения обоих сплавов как до, так и после облучения в исследуемых условиях удовлетворительно описывается степенным законом ползучести. При этом значения показателей чувствительности скорости установившейся ползучести к напряжению существенно выше, соответствующих значений этого показателя для циркония, деформация которого при исследуемой температуре осуществляется скольжением дислокаций. В то же время величина эффективной энергии активации ползучести исследуемых сплавов близка к энергии активации объемной самодиффузии циркония. Все это указывает на то, что основным механизмом деформации исследуемых сплавов как до, так и после облучения является переползание дислокаций, контролируемое объемной самодиффузией циркония.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что блучение ИЭП в режиме 1 не изменяет морфологию структуры и фазовый состав сплавов Zr-1Nb и Zr-1Nb-H. В результате облучения ИЭП в режиме 2 в поверхностном слое сплавов формируется пластинчатая структура с повышенной твердостью и сопротивлением пластической деформации, что приводит к повышению трещиностойкости и прочностных характеристик сплавов Zr-1Nb и Zr-1Nb-0,21H на 25–10% при растяжении в интервале температур 293-673 К. Переползание дислокаций, контролируемое объемной самодиффузией циркония, является основным механизмом деформации исследуемых сплавов как до, так и после облучения.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-29-00156).

Библиографические ссылки

1. Varvenne C., Mackain O., Proville L., Clouet E. Hydrogen and vacancy clustering in zirconium. *Acta Material* 2016; 102(1): 56-69.
2. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. Наноструктурирование поверхности металлокерамических и керамических материалов при импульсной электронно-пучковой обработке. *Известия вузов. Физика* 2008; 51(5): 505-516.
3. Stepanova E.N., Grabovetskaya G.P., Mishin I.P., Teresov A.D., Syrtanov M.S. Structure and mechanical properties of the Zr-Nb-H system alloys after pulsed electron beam exposure. *AIP Conference Proceedings* 2018; 2051: 020295.

О РЕЗУЛЬТАТАХ ВЫПОЛНЕНИЯ ПРОЕКТА «IN SITU МЕТОДЫ СИНХРОТРОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ МНОГОСЛОЙНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СТРУКТУР С УНИКАЛЬНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ И СВОЙСТВАМИ, СОЗДАННЫХ МЕТОДОМ ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННОЙ ИНЖЕНЕРИИ ПОВЕРХНОСТИ»

А.Д. Тересов, В.В. Денисов, Н.Н. Коваль, Н.А. Ратахин, А.Н. Шмаков
Институт сильноточной электроники СО РАН, 634055,
пр. Академический 2/3, Томск 634055, Россия, tad514@yandex.ru,
volodyadenisov@yandex.ru, koval@hcei.tsc.ru, ratakhin@hcei.tsc.ru, highres@mail.ru

В докладе представлена информация о ходе реализации проекта, включая наиболее важные научные результаты, полученные с использованием синхротронного излучения, описание объектов инфраструктуры, создаваемых для проведения синхротронных исследований, а также о ходе образовательной составляющей проекта. Полученные приоритетные результаты в области закономерностей синтеза структур на поверхности конструкционных и функциональных материалов являются необходимым заделом для проведения дальнейших исследований.

Ключевые слова: синхротронное излучение; многослойные покрытия; in situ диагностика; нитрид; оксид; вакуумно-дуговое напыление; магнетронное распыление; РФА анализ.

ON THE RESULTS OF THE PROJECT «IN SITU METHODS OF SYNCHROTRON INVESTIGATIONS OF MULTILAYER FUNCTIONAL STRUCTURES WITH UNIQUE PARAMETERS AND PROPERTIES CREATED BY THE METHOD OF BEAM-PLASMA SURFACE ENGINEERING»

Anton Teresov, Vladimir Denisov, Nikolay Koval, Nikolay Ratakhin, Aleksandr Shmakov
Institute of High Current Electronics SB RAS, 2/3 Akademichesky Ave., 634055 Tomsk, Russia,
tad514@yandex.ru, volodyadenisov@yandex.ru, koval@hcei.tsc.ru,
ratakhin@hcei.tsc.ru, highres@mail.ru

Accelerating the process of creating of new materials with unique properties is possible only by combining the efforts of scientific, educational and industrial organizations, as well as using tools that contribute to solving fundamental problems facing both the scientific community of Russia and the whole world. It is known that in most cases of using materials in extreme conditions, it is the surface that determines their functional properties and, as a result, the service life of products as a whole. A multiple reduction in the time of development and implementation of new materials, methods and equipment for their production on the territory of the Russian Federation is possible with the use of the most modern methods and techniques of synchrotron research. A consortium of nine organizations since October 2021, have been implementing a project within the framework of the Federal Scientific and Technical program for the development of synchrotron and neutron research and research infrastructure for 2019 - 2027 which focused on creating infrastructure and developing methods for synchrotron and neutron research of structural and functional materials. The report provides information on the progress of the project, including the most important scientific results obtained using synchrotron radiation, a description of the infrastructure facilities being created for synchrotron research, as well as the progress of the educational component of the project.

Keywords: synchrotron radiation; multilayer coatings; in situ diagnostics; nitride; oxide; vacuum-arc deposition; magnetron sputtering; XRF analysis.

Введение

Среди методов создания функциональных покрытий на поверхности наиболее интенсивно развиваются методы электродугового осаждения [1] и магнетронного распыления [2], которые взаимодополняют друг друга. Исследования модифицированных материалов и покрытий

рентгеновскими дифракционными методами являются одним из самых распространенных и относительно простых способов в плане пробоподготовки и получении результатов для определения качественного и количественного фазового состава, напряжений первого порядка и размера областей когерентного рассеяния (ОКР) объемных материалов, тонких слоев и покрытий. Все исследования проводятся ex-situ на образцах при комнатной температуре, когда все процессы фазообразования завершены. Для процессов формирования поликристаллических покрытий относительно простых систем, таких как TiN, ZrN, CrN и др., более сложных TiAlN, CrAlN, ZrAlN и т.д. и, тем более, высокоэнтропийных, нет прямых наблюдений того, как происходит формирование фаз, протекают фазовые превращения непосредственно во время роста покрытия.

Одним из перспективных методов выявления фазового состава и структуры покрытия во время роста (in-situ) является рентгенофазовый анализ с использованием синхротронного излучения. Его высокая яркость и интенсивность позволяют за единицы секунд получать информацию, достаточную для интерпретации фазового состава покрытий [3]. В то же время данный метод может быть применим именно для быстропротекающих процессов, таких как высокотемпературное окисление [4], трансформация фаз для материалов с памятью формы [5], азотирование [6] и др.

Использование in-situ методик позволит значительно упростить разработку новых покрытий, упрощает и ускоряет исследование их свойств в зависимости от параметров и многократно ускоряет оптимизацию режимов осаждения для получения требуемых характеристик.

Данный доклад посвящен кратким результатам выполнения исследовательской программы (проекта) по теме «In situ методы синхротронных исследований многослойных функциональных структур с уникальными параметрами и свойствами, созданных пучково-плазменной инженерией поверхности» в рамках Федеральной научно-технической Программа развития синхротронных и нейтронных исследований и исследовательской инфраструктуры на 2019 - 2027 годы. В выполнении работ по проекту участвуют девять организаций (ИСЭ СО РАН, ИФПМ СО РАН, НИ ТПУ, НИ ТГУ, ТУСУР (г. Томск), ИЯФ СО РАН (г. Новосибирск), ИЭФ УрО РАН (г. Екатеринбург), УУНиТ, «Технопарк-АТ» (г. Уфа).

Основная часть

В рамках работ по направлению синхротронных и нейтронных исследований (разработок), необходимых для решения принципиально новых фундаментальных и крупных прикладных задач были получены приоритетные результаты в области закономерностей синтеза структур на поверхности конструкционных и функциональных материалов, которые являются необходимым заделом для проведения дальнейших исследований, разработаны и внедрены несколько технологии изготовления и контроля качества изделий.

С использованием синхротронного излучения на каналах №2 и №6 источника СИ ВЭПП-3 (ИЯФ СО РАН) проведены исследования закономерностей влияния условий формирования на фазовый состав и микроструктуру синтезируемых многослойных (многофазных) и многоэлементных структур, включая нитридные, оксидные, карбидные и боридные покрытия, в том числе многоэлементные системы, пленки LiPON и плотные пленки кобальтита лантана-стронция на поверхности конструкционных и функциональных материалов. В процессе исследований использовались in situ методики исследований покрытий, синтезированных на модернизированных электронно-ионно-плазменных установках, на жаростойкость и термостабильность с использованием синхротронного излучения.

Выполненные исследования различных групп синтезированных материалов с ис-

пользованием синхротронного излучения позволили выявить важнейшие особенности влияния различных факторов на процесс фазообразования и их свойства. Для ряда структур и слоев определены режимы напыления, которые будут являться базовыми в процессе in situ исследований с использованием стенда ВЭИПС на канале источника СИ ВЭПП-3 на следующем этапе проекта.

В рамках выполнения работ по направлению создания сетевой синхротронной и нейтронной научно-исследовательской инфраструктуры на территории Российской Федерации были разработаны, изготовлены, запущены основные узлы стенда ВЭИПС, а также программное обеспечение, позволяющее реализовывать различные методы пучково-плазменной инженерии поверхности: плазменно-ассистированное вакуумно-дуговое напыление, магнетронное напыление, электронно-пучковую обработку, нанесение покрытий методом реакционного анодного испарения в дуге низкого давления.

В Томске на базе ИСЭ СО РАН и в Уфе на базе УУНИТ созданы Центры компетенций в области пучково-плазменной инженерии и синхротронных исследований, являющиеся частью сетевой синхротронной и нейтронной научно-исследовательской инфраструктуры на территории РФ. На базе ИСЭ СО РАН создана лаборатория методов синхротронных исследований (ЛМСИ), осуществляющая научно-методическую и научную деятельность в области методов синхротронных исследований и пучково-плазменной инженерии поверхности.

Разработано несколько методик исследования термостойкости многослойных наноструктурированных покрытий методом рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения.

За время выполнения проекта подано более шести заявок на патент на изобретение и получено более пяти патентов.

Необходимо отметить, что полученные результаты будут способствовать определению целей и задач для разработки технического задания на станцию «Поверхность» строящегося в г. Кольцово (Новосибирск, Россия) источника СИ ЦКП «СКИФ» поколения «4+».

В рамках выполнения работ по направлению подготовки специалистов в области разработки, проектирования и строительства источников синхротронного и нейтронного излучения, а также научных кадров для проведения синхротронных и нейтронных исследований в ИСЭ СО РАН была проведена Школа синхротронного излучения для студентов и молодых ученых (в рамках конгресса EFRE-2022, 29-30 сентября 2022 года, г. Томск, Россия).

На базе трёх томских ВУЗов (НИ ТПУ, НИ ТГУ, ТУСУР) организовано и реализовано обучение по трем разработанным в рамках проекта дополнительным профессиональным образовательным программам, по которым уже прошли обучение более 80 магистрантов, молодых ученых и специалистов.

Заключение

Таким образом, работы, проведенные в рамках выполнения проекта, являются основой для выполнения будущих работ как в рамках данного проекта, так и в области синхротронных исследований, и создают хорошие предпосылки для внедрения их результатов на предприятиях реального сектора экономики.

Работы выполнены при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования (проект № 075-15-2021-1348).

Библиографические ссылки

1. Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. Харьков: ННЦ «ХФТИ»; 2005. 236 с.
2. Кузьмичёв А.И. Магнетронные распылительные системы. Кн. 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления. Киев: Аверс; 2008. 244 с.
3. Kaufholz M., Krause B., Kotapati S., Kohl M., Mantilla M.F., Stuber M. et al. Monitoring the thin film formation during sputter deposition of vanadi-

um carbide. *Journal of Synchrotron Radiation* 2015; 22(1): 76-85.
4. Krysina O.V., Koval N.N., Shmakov A.N., Vinokurov Z.S. In situ X-ray Investigation of Coatings Based on Titanium Nitride Upon High-Temperature Oxidation in Air. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* 2016; 10(5): 1067-1071.
5. Schell N., Martins R.M.S., Fernandes F.M. Braz. Real-time and in-situ structural design of functional NiTi SMA thin films. *Appl. Phys. A.* 2005; 81: 1441-1445.
6. Feugeas J., Gómez B. and Craievich A. Ion nitriding of stainless steels. Real time surface characterization by synchrotron X-ray diffraction. *Surf. Coat. Technol.* 2002; 154: 167–175.

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ПЛЕНОК SiO_2, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ БОЛЬШИМИ ДОЗАМИ ИОНОВ In^+ И Sb^+

А.К. Федотов[1)], И.Е. Тысченко[2)], В.Ю. Слабухо[1), 3)], Ю.А. Федотова[1)]
[1)]*Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, ул. Бобруйская 11, Минск 220006, Беларусь, akf1942@gmail.com, julia@hep.by*
[2)]*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова, пр. Лаврентьева 13, Новосибирск 630090, Россия, tys@isp.nsc.ru*
[3)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, vvs.4550817@gmail.com*

Исследованы поперечные вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) на основе пленок SiO_2, имплантированных ионами In^+ и Sb^+ до и после отжига при температурах 800 и 1100 ºС. Вольт-амперные характеристики исследовались как функция электрического поля в диапазоне от 3×10^6 до 7×10^7 В/м и температуры в интервале 2-300 К. Установлено, что при температурах < 40 К и полях $E \le 1\times10^7$ В/м ВАХ описываются в рамках модели токов ограниченных пространственным зарядом Мотта-Гурни для моноэнергетических ловушек. При температурах > 40 К и полях > 1×10^7 В/м ВАХ описываются в рамках усовершенствованной модели токов, ограниченных пространственным зарядом Марка-Хельфриха с экспоненциальным распределением ловушек по энергиям. С ростом температуры отжига энергетический интервал локализованных состояний на хвостах распределения плотности состояний, занятых носителями заряда, увеличивается. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения эволюции структурных свойств имплантированных ионами пленок SiO_2.

Ключевые слова: ионная имплантация; SiO_2; InSb; нанокристаллы; ВАХ; перенос зарядов.

ELECTRONIC CONDUCTIVITY MECHANISM OF SiO_2 FILMS IMPLANTED WITH HIGH DOSES OF In^+ AND Sb^+ IONS

A.K. Fedotov[1)], I.E. Tyschenko[2)], V.Yu. Slabukha[1),3)], J.A. Fedotova[1)]
[1)]*Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, 11 Bobruiskaya Str., 220006 Minsk, Belarus, akf1942@gmail.com, julia@hep.by*
[2)]*A.V. Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, 13 Lavrentyev Ave., 630090 Novosibirsk, Russia, tys@isp.nsc.ru*
[3)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, vs.4550817@gmail.com*

InSb nanocrystals were produced in the 280 nm thick SiO_2 layers by the Sb^+- and In^+-ion implantation at the ion energy of 200 keV and doses 8.0×0^{15} cm^{-2}. P-type (100)-oriented Si wafers were used as substrates. The used ion implantation parameters allowed to form Gauss-like In and Sb atom distributions with the peak concentrations ~1.2×10^{21} cm^{-3} at a depth of about 110 nm below the top of SiO_2 surface. Before the subsequent annealing, the 600 nm thick Si layer was transferred onto the ion-implanted SiO_2 layer. Then the wafers were cut into small pieces, which were heat-treated at the temperature of 800 or 1100 ºC for 30 min in the N_2 ambient. Before the electric measurements, the top silicon layer was removed. Metal-oxide-semiconductor (MOS) structures were produced on the samples before and after annealing. Transverse current-voltage (I-V) characteristics were measured as a function of the electric field in the range from 3×10^6 to 7×10^7 V/m and temperature in the range 2-300 K. It was established that at temperatures <40 K and fields E ≤ 1×10^7 V/m, the I-V characteristics are described within the framework of the Mott-Gurney model corresponded to currents limited by space charge localized at monoenergetic traps. At temperatures > 40 K and fields >1×10^7 V/m, the I-V characteristics are described within the framework of the Mark-Helfrich model developed for currents limited by space charges localized at the exponential energy distributed trap levels. As the annealing temperature was grown from 800 to 1100 ºC, the energy range of the states localized at the distribution tails and occupied by charge carriers, increased. The results obtained are discussed in the frame of the structural evolution in the ion implanted SiO_2 films.

Keywords: ion implantation; SiO_2; InSb; nanocrystals; I-V-characteristics; carrier transfer.

Введение

Оксид кремния является основным диэлектриком существующей кремниевой электроники, благодаря целому ряду его замечательных свойств, главными из которых являются низкая плотность состояний на границе раздела Si/SiO_2, как следствие, низкая плотность встроенных зарядов, а также его высокая термическая стабильность. Однако SiO_2 обладает низкой диэлектрической проницаемостью (3.9), что сильно ограничивает его использование при уменьшении размеров активных областей элементов интегральных схем до единиц нанометров. Поэтому модифицирование диэлектрических свойств оксида кремния рассматривается как одна из важных задач. В литературе одним из таких методов модифицирования электрических свойств SiO_2 рассматривается внедрения наночастиц материалов с высокой диэлектрической постоянной. В настоящей работе изучены процессы переноса носителей зарядов в пленках SiO_2 с нанокристаллами InSb, созданными методом ионно-лучевого синтеза и отжига.

Методика эксперимента

Пленки SiO_2 толщиной 280 нм были термически выращены на подложках монокристаллического кремния диаметром 100 мм р-типа проводимости с ориентацией (100). Имплантация проводилась ионами Sb^+ и In^+ с энергией 200 кэВ дозами 8.0×0^{15} $см^{-2}$. Использованные параметры ионов создавали профили атомов в форме распределения Гаусса с концентрацией в максимуме ~1.2×10^{21} $см^{-3}$ на глубине ~110 нм от поверхности SiO_2. С целью предотвращения испарения In из пленки на имплантированный SiO_2 перед отжигом методом водородного переноса был перенесен слой кремния толщиной около 600 нм. Постимплантационный отжиг сформированных структур кремний-на-изоляторе проводился при температурах 800 и 1100 ^oC в течение 30 мин в парах азота. В результате отжига в пленке захороненного SiO_2 были сформированы наночастицы InSb, структура и геометрические параметры которых зависели от температуры отжига [1, 2]. Затем слой верхнего кремния удалялся химическим травлением в кипящем водном растворе аммиака.

С целью изучения механизма переноса зарядов через SiO_2 с нанокристаллами InSb после удаления слоя кремния были изготовлены структуры металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) путем приваривания искровой сваркой алюминиевой фольги толщиной 50 мкм с обеих сторон образца. Затем к слоям Al с помощью ультразвуковой пайки индия были прикреплены медные проволоки-контакты. Поперечные вольт - амперные характеристики (ВАХ) были измерены в зависимости от величины электрического поля в диапазоне от 3×10^6 до 7×10^7 В/м при температурах 2 – 300 К.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости тока в МДП структуре от величины электрического поля j(E) при прямом смещении на структуре, измеренные при температурах 40 – 300 К. Соответствующие зависимости были получены и для обратных ВАХ. Из рисунка видно, что ВАХ имеют два участка с разными наклонами. В области полей $E < 1\times10^7$ В/м зависимость тока от величины электрического поля имеет практически линейный характер во всем температурном интервале и соответствует омическому закону.

В области полей $>1\times10^7$ В/м эта зависимость становится более резкой и зависит от температуры измерений Т. Для $T <$ 40 К ВАХ в координатах j(E) является квадратичной функцией и соответствует идеальной модели токов, ограниченных объемным зарядом, Мотта-Гурни для моноэнергетических ловушек:

$$j = ne\mu E + \frac{9\varepsilon\varepsilon_0\mu E^2}{8d} \qquad (1)$$

где n – концентрация равновесных свободных носителей заряда, μ - подвижность, e = $1{,}6\cdot10^{-19}$ Кл – заряд электрона,

ε_0= 8.85·10^{-12} Ф/м – диэлектрическая постоянная, ε – диэлектрическая проницаемость диэлектрика, *d* – толщина слоя диэлектрика.

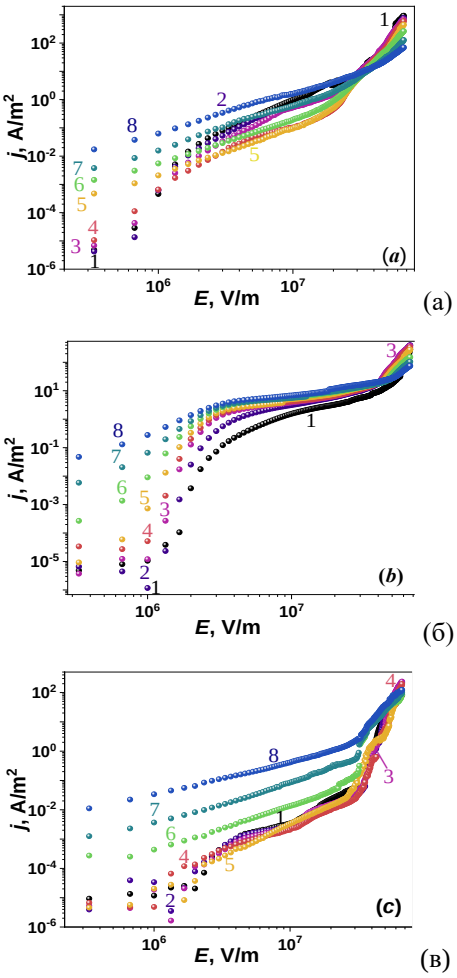


Рис. 1. Зависимость тока от величины электрического поля при прямом смещении МДП структур, созданных на основе имплантированных пленок SiO_2 до (а) и после отжига при температуре 800 °С (б) и 1100 °С (в). Температура измерения ВАХ: 1 – 40, 2 – 50, 3 – 75, 4 – 100, 5 – 150, 6 – 200, 7 – 250, 8 – 300

При температурах выше 40 К и E > 1×10^7 В/м ВАХ становятся более резкими и описываются в рамках модели Марка-Хельфриха, которая учитывает ловушки носителей зарядов с экспоненциально распределенной плотностью состояний по энергии:

$$j(E) = e\mu N_C \left[\frac{\varepsilon\varepsilon_o m}{eN_t(m+1)}\right]\left[\frac{2m+1}{m+1}\right]\frac{E^m}{d^{2m}}, \qquad (2)$$

где N_C и N_t - эффективная плотность состояний в разрешенной зоне и концентрация ловушек в хвосте зоны соответственно, а показатель степени $m = E_{ch}/kT$ связан с энергетической шириной занятых носителями локализованных состояний на экспоненциальном хвосте зоны. Было установлено, что значение *m* увеличивается с ростом температуры отжига. Если после отжига образцов при температуре 800 °С величина *m* при разных температурах измерения находилась в интервале от 3.4 до 6.7, то после отжига при температуре 1100 °С ее значение составляет 5.2 – 8.7. Этот эффект может быть объяснен с точки зрения изменения в пленке SiO_2 в процессе отжига внесенных при имплантации структурных нарушений.

Заключение

Установлено, что механизм транспорта носителей зарядов в пленках SiO_2, имплантированных ионами In^+ и Sb^+ описывается моделью токов, ограниченных пространственным зарядом. Показано, что при T < 40 К проводимость в пленках определяется моноэнергетическими ловушками носителей зарядов, а при T > 40 К и E > 10^7 В/м перенос носителей зарядов лимитируется ловушками с экспоненциально распределенной по энергии плотностью состояний. Обнаружено, что энергетический интервал локализованных состояний растет с ростом температуры отжига имплантированных пленок SiO_2.

Библиографические ссылки

1. Tyschenko I.E., Voelskow M., Cherkov A.G., Popov V.P. Ion-beam synthesis of InSb nanocrystals in the buried SiO_2 layer of a silicon-on-insulator structure. *Semiconductors* 2014; 48(9): 1228-1233.
2. Zukowski P., Koltunowicz T.N., Czarnacka K., Fedotov A.K., Tyschenko I.E. Carrier transport and dielectric permittivity of SiO_2 films containing ion-beam synthesized InSb nanocrystals. *Journal of Alloys and Compounds* 2020; 846: 156482.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦОВ ИЗ КЕДРА ПРИ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ

В.А. Черемных[1)], Г.Г. Волокитин[1)], А.А. Клопотов[1)], Д.А. Иванова[2)]
[1)]*Томский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная 2, Томск 634003, Россия, vacheremnykh@gmail.com, vgg-tomsk@mail.ru, klopotovaa@tsuab.ru*
[2)]*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, ул. Ленина 30, Томск 634050, Россия, ivanovada21@mail.ru*

Представлены результаты комплексных исследований влияния облучения энергией низкотемпературной плазмы на поверхность образцов из кедра. Продемонстрировано, что плазменная обработка поверхности древесины приводит к уничтожению грибковых заболеваний на глубину порядка 0.5 см. Установлено, что в результате термической обработки поверхности образцов из кедра происходит понижение адгезионных свойств склеиваемых поверхностей.

Ключевые слова: низкотемпературная плазма; кедр; грибковые заболевания; клеевое соединении; деформация.

MODIFICATION OF THE SURFACE OF CEDAR SAMPLES DURING PLASMA TREATMENT

V.A. Cheremnykh[1)], G.G. Volokitin[1)], A.A. Klopotov[1)], D.A. Ivanova[2)]
[1)]*Tomsk State University of Architecture Building*
2 Solyanaya Sq., 634003 Tomsk, Russia, vacheremnykh@gmail.com, vgg-tomsk@mail.ru, klopotovaa@tsuab.ru
[2)]*National Research Tomsk Polytechnic University,*
30 Lenina Str, 634050 Tomsk, Russia, ivanovada21@mail.ru

The results of complex studies of the effect of low-temperature plasma energy irradiation on the surface of cedar samples are presented. It has been demonstrated that plasma treatment of the wood surface leads to the destruction of fungal diseases to a depth of about 0.5 cm. It is established that as a result of heat treatment of the surface of cedar samples, the adhesive properties of the surfaces to be bonded decrease.

Keywords: low-temperature plasma; cedar; fungal diseases; adhesive joint; deformation.

Введение

Несмотря на развитие строительной отрасли и разработку новых строительных материалов, спрос на изделия из древесины не уменьшается. Для строительства применяются как изделия из цельной, так и из клееной древесины. Популярность этого материала объясняется механическими свойствами древесины, а также ее экологичностью. Вместе с тем, у древесины есть свои особенности: склонность к образованию плесени, загниванию и зависимость свойств от влажности [1]. Перечисленные особенности оказывают влияние на прочность и долговечность конструкций, и поэтому определяют необходимость защиты древесины от внешних неблагоприятных факторов.

Наиболее распространенные способы защиты древесины – нанесение на поверхность или пропитка древесины различными составами, имеют свои недостатки в виде недолговечности покрытия и необходимости повторной обработки. Эту проблему часто пытаются решить при помощи термических воздействий на поверхность изделий из древесины. В ТГАСУ проводят комплексные исследования влияния плазменного облучения поверхности разных сортов древесины.

Целью данной работы является изучение влияние плазменных потоков на поверхность образцов из кедра.

Материалы и методы исследования

Подавление грибковых заболеваний на поверхности термически обработанных образцов из кедра проводили по методике [3].

Подготовку образцов и проведение испытаний на прочность клеевого соединения проводили по ГОСТ 33120-2014 при помощи созданного оригинального устройства. Для испытаний были приготовлены образцы из кедра с размерами 50×45×20 мм. Для склеивания образцов использовали эпоксидную смолу марки CarbonWrap Resin 530+.

Термическую обработку поверхности образцов проводили двумя методами: при помощи газовой горелки и плазмотрона.

Для обработки использовалась газовая горелка марки ECOS GTI-100 и газ универсальный из смеси изобутана, бутана и пропана. Температура пламени в месте контакта с обрабатываемой поверхностью древесины достигала ~800°C. Сканирование поверхности образца проводили со скоростью 0.0571 м/с.

Для плазменной обработки использовался плазматрон ВПР–410. В качестве плазмообразующего газа использовался сжатый воздух. Напряжение и сила тока на источнике, питающем плазматрон составляла 120 В и 160А соответственно. Величина удельного теплового потока составляла $1{,}1\times10^{6}$Вт/м^2 [2]. Сканирование поверхности образцов проводили со скоростью 0.0735 м/с.

Механические испытания образцов проводили на испытательной машине Instron 3382.

Оптические исследования проводили при помощи цифрового микроскопа YaSmart USB 800X.

Результаты и их обсуждение

В результате исследования температурных полей, которые создавали плазменные потоки на поверхности древесины, были установлены диапазоны температур 200-300 °C в приповерхностном слое глубиной 5 мм. В результате были созданы условия для повышения биологической стойкости материала [4]. Также было установлено, что плазменное воздействие приводит к образованию защитно-декоративных слоев, повышающий износостойкость древесины.

На рис. 1 представлены деформационные графики в координатах «напряжение – деформация» («σ–ε») при испытании образцов из кедра на скалывание клеевого соединения.

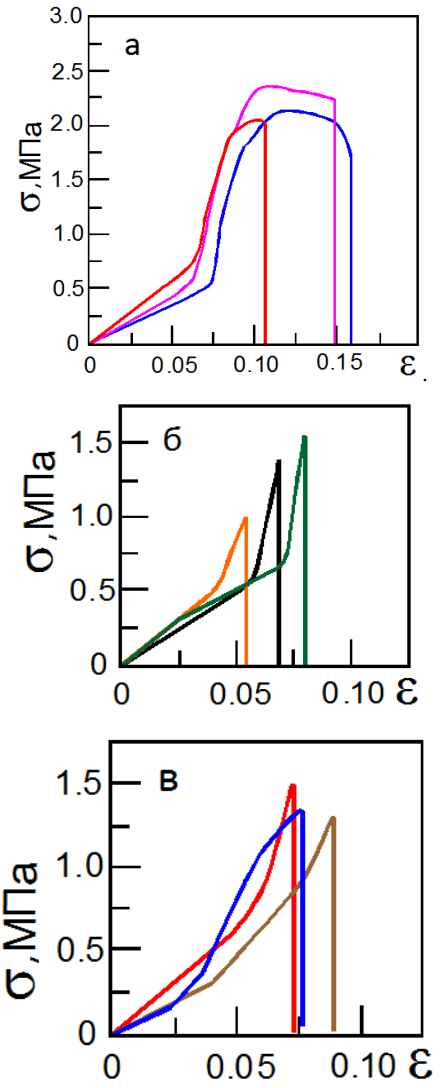


Рис. 1. Графики зависимости в координатах «σ–ε» при определении прочности клеевого соединения: а – исходные образцы; б – обработанные газовой горелкой; в – обработанные энергией плазмы

На зависимостях «σ–ε» для исходных образцов наблюдается значительный разброс деформационных кривых, это связано с изготовлением образцов из разных

частей ствола дерева (рис. 1 *а*). Результаты статистической обработки графиков представлены в табл. 1.

Таблица 1. Механические параметры образцов из кедра

Обработка	$\sigma_в$, МПа	ε, mm/mm
Исходные	2.2	0.14
Горелка	1.3	0.06
Плазма	1.4	0.08

Из данных в табл. 1 и рис.1 видно, что прочностные свойства склеенных образцов с модифицированными термической обработках поверхностями почти на 40 % ниже, чем не обработанных образцов. Такое снижение прочностных показателей связано с образованием на поверхности древесины термически модифицированных приповерхностных слоев (рис. 2 б, в).

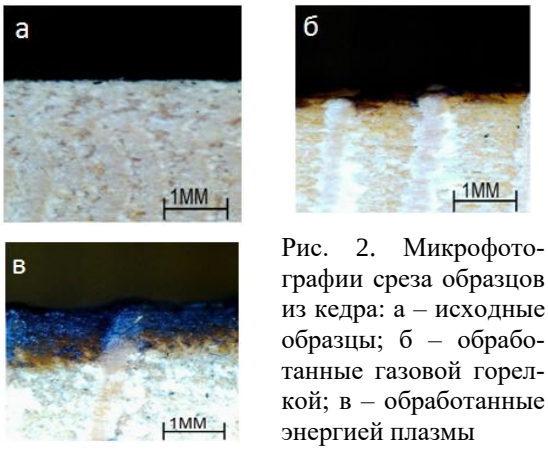


Рис. 2. Микрофотографии среза образцов из кедра: а – исходные образцы; б – обработанные газовой горелкой; в – обработанные энергией плазмы

Таким образом, модификация поверхности изделий из древесины кедра при помощи метода плазменной обработки приводит к образованию защитно-декоративных покрытий с оригинальным рисунком, отражающим слоистое строение древесины.

Установлено, что воздействие термической обработки поверхности образцов из кедра приводит к понижению адгезионных свойств склеиваемых поверхностей. Это явление необходимо учитывать при изготовлении изделий и конструкций из кедра с поверхностями после термической обработки.

Продемонстрировано, что плазменная обработка поверхности древесины приводит к уничтожению грибковых заболеваний на глубину порядка 0.5 см.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2023-0003).

Библиографические ссылки

1. Уголев Б.Н. Древесиноведение и лесное товароведение. М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2007. 351с.
2. Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г., Шеховцов В.В. Создание защитного - декоративного покрытия на поверхности древесины с помощью энергии низкотемпературной плазмы 2014; 1(5): 185-189.
3. Волокитин Г.Г., Волокитин О.Г., Шеховцов В.В. и др. Распределение температурных полей при плазменной обработке поверхности древесины. *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета* 2013; 40 (3): 220-227.
4. Волокитин О.Г., Волокитин Г.Г., Цветков Н.А. Перспективы технологии создания защитно-декоративных покрытий на поверхности древесины с использованием плазменной технологии. *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета* 2012; (1): 112-117.

ТЕПЛОПЕРЕНОС В ЭВТЕКТИЧЕСКОМ СИЛУМИНЕ, ПОДВЕРГНУТОМ ВОЗДЕЙСТВИЮ КОМПРЕССИОННЫМИ ПЛАЗМЕННЫМИ ПОТОКАМИ

Н.Н. Черенда[1)], Н.В. Бибик[1)], В.М. Асташинский[2)], А.М. Кузьмицкий[2)]
[1)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, Cherenda@bsu.by, Bibiknv@bsu.by
[2)]*Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,*
ул. П. Бровки 15, Минск 220072, Беларусь, ast@imaph.bas-net.by

Проведено численное моделирование процесса теплопереноса в приповерхностном слое силумина, подвергнутого плазменному воздействию, путем решения одномерного уравнения теплопроводности Фурье. Показано, что температура достигает максимального значения на поверхности образца в момент окончания импульса плазмы и падает с увеличением глубины. Толщина проплавленного слоя, получаемая при решении уравнения теплопроводности, оказывается больше глубины, определенной экспериментально, что объясняется процессами эрозии, протекающей в процессе плазменной обработки. Установлено, что учет слоя, удаленного в результате эрозии, приводит к согласованию экспериментально полученной глубины с данными, полученными при моделировании.

***Ключевые слова*:** компрессионные плазменные потоки; эвтектический силумин; температурные поля; эрозия.

HEAT TRANSFER IN EUTECTIC SILUMIN UNDER THE ACTION OF COMPRESSION PLASMA FLOWS

N.N. Cherenda[1)], N.V. Bibik[1)], V.M. Astashynski[2)], A.M. Kuzmitski[2)]
[1)]*Belarusian State University,*
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, Cherenda@bsu.by, bibiknv@bsu.by
[2)]*A.V. Luikov Heat and mass transfer institute of National Academy of Science of Belarus,*
15 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus, ast@imaph.bas-net.by

Numerical modeling of the heat transfer process in the near-surface layer of silumin, subjected to plasma action, was carried out by solving the one-dimensional Fourier heat equation. It was shown, that the temperature reaches the maximum value on the sample surface at the end of duration of plasma pulse and decreases with increasing depth. The maximum depth of the melted layer obtained by numerical calculations was 65μm at Q=35 J/cm^2. The depth of the melted layer observed by scanning electron microscopy in the sample, processed at the same energy, was 40μm. The difference in the experimentally obtained data and in numerical calculations was explained by the presence of the erosion, which has been taking place during plasma processing. It was found that an increase in the absorbed energy density leads to an increase in the remote mass. It has been established that taking into account the layer eroding leads to agreement between the experimentally obtained depth and the data obtained by numerical calculations.

Keywords: compression plasma flows; eutectic silumin; temperature fields; erosion.

Введение

Обработка компрессионными плазменными потоками (КПП) силуминов позволяет эффективно модифицировать свойства данных сплавов. В ранее проведенных исследованиях [1-2] показано, что воздействие импульсами высокоэнергетической плазмы приводит к формированию модифицированного слоя толщиной до 40 мкм, элементный состав и структура которого определяется энергетическими параметрами компрессионных плазменных потоков (КПП). В структуре данного слоя можно условно выделить подслои, образующихся вследствие неравномерности распределения температуры по глубине и различной температуры плавления структурных составляющих исследуемого сплава. Целью данной работы яв-

ляется определение распределения температуры по глубине силумина, подвергнутого воздействию КПП. Объектом исследования являлся сложнолегированный эвтектический силумин поршневой группы следующего состава: 83.4 ат.% Al, 12.6 ат.% Si; 0.5 ат.% Cu; 2.7 ат.% Mg; 0.3 ат.% Ni; 0.3 ат.% Fe; 0.2 ат.% Mn. Образцы обрабатывались тремя импульсами плазмы длительностью ~100мкс каждый. Плотность поглощенной энергии (Q) за один импульс изменялась в диапазоне 17-35 Дж/см^2 путем варьирования расстояния между катодом и образцом.

Результаты и их обсуждение

Определим распределение температуры по глубине в различные моменты времени (температурные поля) *T(x, t)* в приповерхностном слое силумина, подвергнутого воздействию КПП, исходя из того, что теплообмен осуществляется только за счет теплопроводности. При условии однородности плазменного потока и с учетом того, что размер образца меньше поперечного размера падающего потока и, соответственно, вся обрабатываемая поверхность образца нагревается равномерно, нахождение *T(x, t)* может быть осуществлено из решения дифференциального уравнения теплопроводности Фурье для одномерного температурного поля с отсутствующими внутренними источниками энергии в материале:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda(T)\frac{\partial T(x,T)}{\partial x}\right) = c(T)\rho\frac{\partial T(x,T)}{\partial t}, \qquad (1)$$

где $\lambda(T)$ и $c(T)$– теплопроводность и теплоемкость, соответственно, зависящие от температуры, а ρ – плотность сплава. Введем следующие допущения: исследуемый силумин является изотропным, а теплопроводность и теплоемкость не зависят от температуры. В начальный момент времени температура образца равна температуре окружающей среды - 295 К (T_0). Следовательно, начальное условие для уравнения теплопроводности можно сформулировать в следующем виде:

$$T(x, 0)=T_0 \qquad (2)$$

Передача энергии от плазменного потока поверхностному слою образца происходит через ударно сжатый слой, формирующийся в приповерхностной области, в результате теплопроводности. При формулировании граничных условий для уравнения теплопроводности необходимо учитывать внешний поток энергии через переднюю стенку (x=0) и его отсутствие через противоположную стенку (x=h). Таким образом, граничные условия можно записать в следующем виде:

$$-\lambda\frac{\partial T(x,T)}{\partial x}\Big|_{x=0} = \frac{Q}{\tau}, \qquad -\lambda\frac{\partial T(x,T)}{\partial x}\Big|_{x=h} = 0. \qquad (3)$$

где h – толщина образца

Решение уравнения (1) с начальными и граничными условиями (2)-(3) позволяет получить пространственное распределение температуры в направлении, нормальному обрабатываемой поверхности (по поперечному сечению), в любой момент времени. На рис. 1 представлено пространственное распределение температуры по глубине образца в момент окончания действия импульса плазмы (т.е. через 100 мкс).

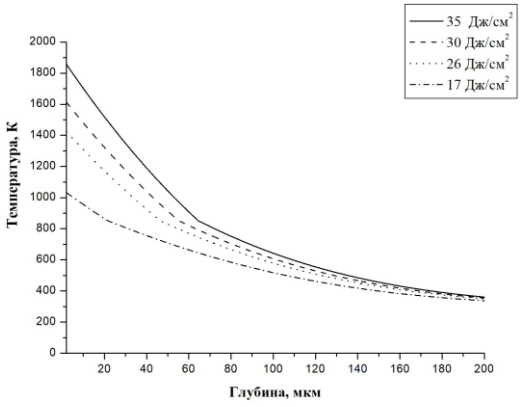


Рис. 1. Распределение температуры по глубине силумина через 100 мкс после начала действия импульса КПП при различном значении Q

В момент окончания импульса плазмы температура достигает максимального значения на поверхности и падает с увеличением глубины. Глубина проплавленного слоя, получаемая в результате расчетов, соотвествует экспериментальной глубине для образцов, обработанных при

небольшом значении Q, и превышает экспериментальную для образцов, обработанных при больших значениях Q в исследуемом энергетическом диапазоне. При максимальном значении Q=35 Дж/см^2 глубина составляет согласно моделированию 65 мкм, в то время как согласно данным исследований поперечного сечения с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) она составляет только 40 мкм. Это объясняется тем, что в процессе воздействия импульсами КПП происходит эрозия приповерхностного слоя силумина, которая приводит к уменьшению толщины модифицированного слоя. Согласно проведенным измерениям, величина удаленной массы с единицы площади возрастает при увеличении значения плотности поглощенной энергии по экспоненциальному закону (рис. 2). Основными механизмами эрозии при воздействии высоэнергетических потоков энергии являются поверхностное испарение и гидродинамический разлет вещества [3].

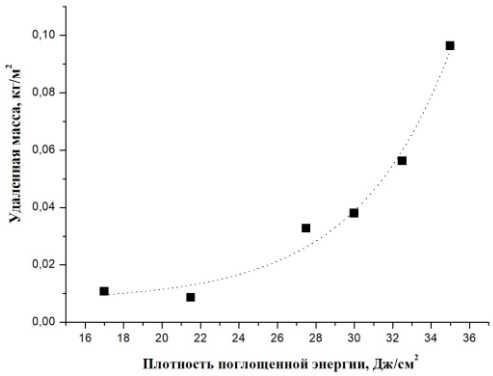


Рис. 2. Зависимость массы удаленной с единицы площади поверхности силумина от плотности поглощенной энергии Q

Увеличение плотности поглощенной энергии приводит к увеличению температуры обрабатываемого слоя, а также времени существования проплавленного слоя, что ведет к увеличению интенсивности протекания процесса эрозии приповерхностного слоя. Поскольку образцы представляют собой цилиндры известного диаметра, то по уносу массы можно определить толщину унесенного слоя ($h_{эр}$). На рис. 3 представлена зависимость глубины от энергии теоретическая ($h_{теор}$), полученная при решении уравнения теплопроводности, экспериментальная ($h_{эксп}$), полученная методом РЭМ, и экспериментальная, к которой прибавлена толщина слоя, удаленного в результате эрозии ($h_{эксп}$+ $h_{эр}$).

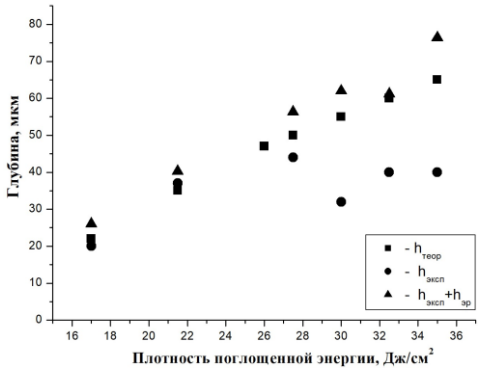


Рис. 3. Зависимость глубины модифицированного слоя от плотности поглощенной энергии Q, полученная численными расчетами и экспериментально

Таким образом установлено, что учет слоя, удаленного при эрозии, приводит к согласованию между экспериментально наблюдаемой глубиной и глубиной проплавленного слоя, полученного при решении уравнения теплопроводности Фурье.

Библиографические ссылки

1. Черенда Н.Н., Бибик Н.В., Углов В.В., Асташинский В.М., Кузьмицкий А.М. Модификация поверхностного слоя эвтектического силумина компрессионными плазменными потоками. *Физика и химия обработки материалов. Плазмохимические способы получения и обработки материалов* 2012; (3): 37-42
2. Ласковнев А.П., Иванов Ю.Ф., Петрикова Е.А., Коваль Н.Н., Углов В.В., Черенда Н.Н. и др. Модификация структуры и свойств эвтектического силумина электронно-ионно-плазменной обработкой. Беларуская навука, Минск, 2013. 287 с.
3. Блейхер Г.А., Кривобоков В.П. Эрозия поверхности твердого тела под действием мощных пучков заряженных частиц. Новосибирск: Наука, 2014. 248 с.

МОДИФИКАЦИЯ РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ПРИ ПЛАЗМЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Н.Н. Черенда[1)], А.Б. Петух[1)], Д.П. Русальский[1)], А.К. Кулешов[1)], В.В. Углов[1)], И.А. Солодухин[1)], С.Н. Григорьев[2)], А.А. Верещака[3)], В.М. Асташинский[4)], А.М. Кузьмицкий[4)]

[1)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, cherenda@bsu.by, alya.petukh.01@mail.ru, rusalsky@bsu.by, kuleshak@bsu.by, uglov@bsu.by, solodukhin@bsu.by*

[2)]*ФГБОУ ВО "Московский государственный технологический университет "СТАНКИН", Вадковский пер. 1, Москва, Россия, s.grigoriev@stankin.ru*

[3)]*Федеральное государственное автономное учреждение науки Институт конструкторско-технологической информатики Российской академии наук, Вадковский пер. 18, стр.1А, Москва, Россия, dr.a.veres@yandex.ru*

[4)]*Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, ул. П. Бровки 15, Минск, Беларусь, ast@hmti.ac.by, antey@hmti.ac.by*

В данной работе было исследовано влияние воздействия компрессионными плазменными потоками, генерируемыми в атмосфере азота, с различным количеством импульсов на параметры рельефа поверхности титанового сплава Ti-6Al-4V и адгезионную прочность покрытия ZrN, нанесенного на обработанную плазмой поверхность. Проведенные исследования показали, что воздействие компрессионных плазменных потоков в используемом диапазоне режимов приводит к увеличению параметров шероховатости и волнистости. Плазменное воздействие также обуславливает формирование поверхностного слоя нитрида титана. Установлено, что предварительная плазменная обработка приводит к увеличению критической нагрузки, при которой происходит отслаивание и истирание покрытия ZrN.

Ключевые слова: шероховатость; волнистость; фазовый состав; адгезия; компрессионные плазменные потоки; титановый сплав.

TITANIUM ALLOY SURFACE RELIEF MODIFICATION BY PLASMA TREATMENT

N.N. Cherenda[1)], A.B. Petuh[1)], D.P. Rusalsky[1)], A.K. Kuleshov[1)], V.V. Uglov[1)], I.A. Saladukhin[1)], S.N. Grigoriev[2)], A.A. Vereschaka[3)], V.M. Astashinski[4)], A.M. Kuzmitski[4)]

[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, cherenda@bsu.by, alya.petukh.01@mail.ru, rusalsky@bsu.by, kuleshak@bsu.by, uglov@bsu.by*

[2)]*Moscow State University of Technology "STANKIN", 3a Vadkovsky Lane, 127055 Moscow, Russia, s.grigoriev@stankin.ru*

[3)]*Institute of Design and Technological Informatics of the Russian Academy of Sciences (IDTI RAS), 18a Vadkovsky Lane, 127055 Moscow, Russia, dr.a.veres@yandex.ru*

[4)]*A.V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of sciences of Belarus, 15 P. Brovka Str., 220072 Minsk, Belarus, ast@hmti.ac.by, antey@hmti.ac.by*

The effects of exposure to compression plasma flows generated in a nitrogen atmosphere with different number of pulses on the parameters of the surface relief of the Ti-6Al-4V titanium alloy and the adhesion strength of the ZrN coating deposited on the plasma-treated surface were studied in this work. The findings showed that compression plasma flows treatment in the used range of modes provides a growth of roughness and waviness parameters. Plasma exposure also causes the formation of a surface layer of titanium nitride. It has been established that preliminary plasma treatment leads to an increase in the critical load at which peeling and attrition of the ZrN coating occurs.

Keywords: roughness; waviness; phase composition; adhesion; compression plasma flows; titanium alloy.

Введение

Имплантаты из титановых сплавов активно используются в различных областях медицины. Осаждение модифицирующих покрытий на поверхность имплантатов позволяет придать им необходимые свойства по биологической, физической и химической инертности, добиться полного исключения возможности металлоза, позволяет увеличить стойкость поверхности к бактериальному заражению и уменьшить интенсивность коррозионных электрохимических процессов [1]. Особое внимание при этом должно уделяться адгезии покрытия к материалу имплантата, так как его отслаивание в процессе внедрения имплантата в кость или в процессе жизненного цикла имплантата представляет собой серьезную проблему, ведущую к попаданию в ткани организма токсичных металлов [2]. Одним из путей повышения адгезии является увеличение шероховатости поверхности [3]. Целью данной работы являлось исследование влияния предварительного воздействия компрессионными плазменными потоками (КПП) на параметры рельефа поверхности титанового сплава Ti-6Al-4V и адгезионную прочность покрытия ZrN, нанесенного на обработанную плазмой поверхность.

Материалы и методы исследования

Образцы сплава Ti-6Al-4V (86.45-90 ат.% Ti, 5.3-6.8 ат.% Al, 3.5-5.3 ат.% V) обрабатывались в газоразрядном магнитоплазменном компрессоре компактной геометрии в атмосфере азота 1-6 импульсами (n). Плотность энергии, поглощенной поверхностью составляла 30 Дж/см^2 за импульс. Определение параметров рельефа поверхности образцов проводились с помощью профилометра MarSurf SD 26. Структурно-фазовое состояние поверхностного слоя исследовалось с помощью рентгеноструктурного анализа в CuK_α излучении на дифрактометре Rigaku Ultima IV. На поверхность образцов, обработанных КПП, методом катодно-дугового вакуумного осаждения наносилось покрытие ZrN толщиной ~ 3 мкм. Испытания на адгезионную прочность проводились с помощью установки «Скретч-тестер». При испытаниях длина трека составляла 15 мм, максимальная нагрузка на алмазный индентер 14 кг, скорость движения индентера – 15 мм/мин.

Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что до плазменного воздействия параметры шероховатости и волнистости составляли: R_a=0.4 мкм, R_z=4.1 мкм, R_{max}=5.9 мкм, W_a=0.24 мкм. При воздействии КПП увеличение количества импульсов ведет к увеличению параметров R_a, R_z и W_a (рис. 1). Причиной формирования развитого рельефа поверхности является плавление поверхности и движение расплава под действием компоненты скорости плазменного потока, направленной вдоль поверхности от центра к краям образца, что создает условия для возникновения гидродинамических неустойчивостей, которые при последующей кристаллизации и обуславливает формирование развитого рельефа.

При генерации КПП в вакуумную камеру напускается азот, что является причиной формирования на поверхности нитрида титана после воздействия. Проведенные исследования с помощью рентгеноструктурного анализа показали, что увеличение количества импульсов ведет к увеличению толщины пленки δ-TiN на поверхности (рис. 2). При увеличении n, как показали ранее проведенные исследования [4], увеличивается температура поверхности, что и приводит к росту диффузионного потока азота при каждом последующем импульсе.

Проведенные исследования на адгезионную прочность покрытия ZrN, осажденного на образцы титанового сплава, показали, что полное отслаивание покрытия от поверхности исходного образца (полное пластичное истирание покрытия до подложки) наблюдалось при критической нагрузке L_{c3}=56 Н. Далее наблюда-

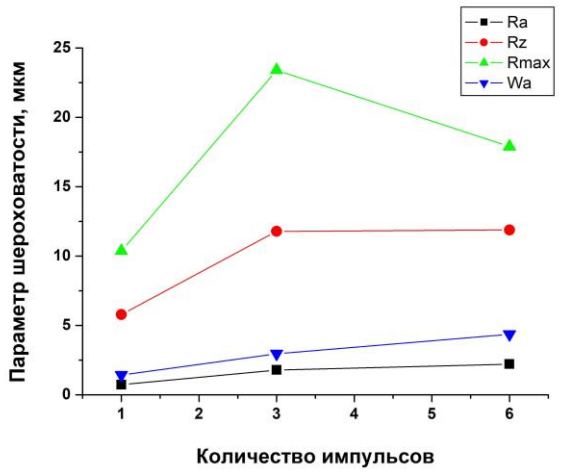


Рис. 1. Зависимости параметров шероховатости и волнистости от *n*.

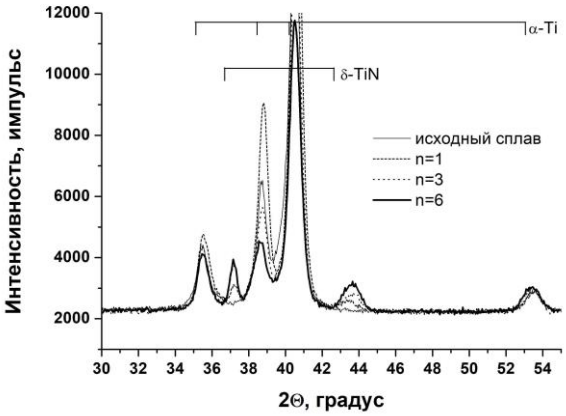


Рис. 3. Дифрактограммы образцов до и после воздействия КПП

лось непрерывное отслаивание покрытия по краям трека. На образцах, предварительно обработанных КПП, значение L_{c3} менялось от 65 Н (n=1) до 116 Н (n=3). Также для трека исходного образца характерно появление трещин до отслаивания. В обработанных образцах таких трещин практически не наблюдается, что также может говорить о повышении адгезионной прочности. Повышение адгезионной прочности может быть связано как с более развитым рельефом поверхности, так и с формированием нитрида титана.

Заключение

Проведенные исследования показали, что воздействие компрессионных плазменных потоков на сплав Ti-6Al-4V в используемом диапазоне режимов приводит к увеличению параметров шероховатости и волнистости поверхности, и сопровождается формированием нитрида титана на поверхности. Предварительная плазменная обработка образцов перед нанесением покрытия приводит к увеличению адгезионной прочности покрытия (значения критической силы L_{c3} изменяются от 56 до 116 Н).

Данная работа выполнена в рамках совместного проекта, финансируемого грантами БРФФИ (№ Т23РНФ-228) и РНФ (№ 21-19-00612)

Библиографические ссылки

1. Grigoriev S., Sotova C., Vereschaka A., Uglov V. and Cherenda N. Modifying Coatings for Medical Implants Made of Titanium Alloys. *Metals* 2023; 13: 718
2. Croll S.G., Surface roughness profile and its effect on coating adhesion and corrosion protection: A review. *Progress in Organic Coatings* 2020; 148: 105847.
3. Штанский Д.В., Петержик М.И., Башкова И.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Шевейко А.Н., Левашов Е.А. Адгезионные, фрикционные и деформационные характеристики покрытий Ti-(Ca,Zr)-(C,N,O,P) для ортопедических и зубных имплантатов. *Физика твердого тела* 2006; 48(7): 1231-1238.
4. Cherenda N.N., Uglov V.V., Martinovich Yu.V., Betanov I.A., Astashynski V.M., & Kuzmitski A.M. Structure of the austenitic steel surface layer subjected to compression plasma flows impact. *High Temperature Material Processes* 2020; 24(3): 211-225.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПЛАВА Al-22Si С ПОКРЫТИЕМ ХРОМА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

Н.Н. Черенда[1)], С.А. Толкачёв[1)], Н.В. Бибик[1)], В.М. Асташинский[2)], А.М. Кузьмицкий[2)]
[1)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь,
cherenda@bsu.by, steptolk2000@gmail.com, bibiknv.bsu.by
[2)]*Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,*
ул. П. Бровки 15, Минск 220072, Беларусь, ast@hmti.ac.by, antey@hmti.ac.by

Исследовано структурно-фазовое состояние и изменение микротвёрдости сплава Al-22%Si с покрытием хрома, подвергнутого воздействию компрессионных плазменных потоков. Плазменное воздействие приводит к формированию модифицированного приповерхностного слоя толщиной до 40 мкм с гомогенным распределением элементов покрытия и подложки. В модифицированном слое образуются хром-содержащие интерметаллиды и силициды, формирующие мелкодисперсную ячеистую и дендритную структуры слоя соответственно. В результате плазменной обработки происходит увеличение микротвёрдости поверхности в 3.5 раза.

Ключевые слова: заэвтектический силумин; компрессионные плазменные потоки; хром; растровая электронная микроскопия; рентгеноструктурный анализ.

CHANGES IN COMPOSITION, STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE Al-22Si CHROMIUM-COATED ALLOY EXPOSED TO COMPRESSION PLASMA FLOWS

N.N. Cherenda[1)], S.A. Tolkachov[1)], N.V. Bibik[1)], V.M. Astashinski[2)], A.M. Kuzmitski[2)]
[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,*
cherenda@bsu.by, steptolk2000@gmail.com, bibiknv.bsu.by
[2)]*A.V.Lykov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of sciences of Belarus,*
15 P. Brovka Str., 220072 Minsk, Belarus, ast@hmti.ac.by, antey@hmti.ac.by

The structural-phase state and microhardness changes of the Al-22%Si alloy coated with chromium exposed to compression plasma flows were investigated. Plasma impact led to the formation of a modified near-surface layer with a homogeneous distribution of coating and substrate elements up to 40 microns thick. Chromium containing intermetallic compounds and silicides were observed in the modified layer forming finely dispersed cellular and dendritic structures of the layer, respectively. As a result of plasma treatment, the microhardness of the surface increases by 3.5 times.

Keywords: hypereutectic silumin; compression plasma flows; chromium; scanning electron microscopy; X-ray diffraction analysis.

Введение

Заэвтектические силумины – сплавы алюминия и кремния с концентрацией последнего более 13% являются перспективными конструкционными материалами. Они обладают высокой износо- и коррозионной стойкостью, малыми удельной массой и коэффициентом термического расширения. Однако в заэвтектических силуминах присутствуют крупные включения кремния, что приводит к высокой хрупкости сплавов.

Добиться диспергирования структуры и уменьшения размеров кристаллов кремния в поверхностном слое можно путём обработки компрессионными плазменными потоками (КПП). Воздействие высокоэнергетических пучков приводит к плавлению поверхностного слоя материала, перемешиванию расплава и его сверхбыстрому

охлаждению, что позволяет диспергировать структуру, а также синтезировать новые метастабильные фазы и интерметаллиды [1, 2].

Нанесение покрытия Cr толщиной 2 мкм на подложку сплава с составом 22.3% Si, 1.3% Fe, 0.8% Mg, 0.6% Cu, 0.3% Ni, ост. Al производилось вакуумно-дуговым методом. Обработка образцов осуществлялась тремя импульсами КПП длительностью 100 мкс в диапазоне изменения плотности энергии, поглощенной поверхностным слоем образца 22-35 Дж/см^2 за импульс. В качестве рабочего вещества использовался азот, его давление в вакуумной камере - 3 Тор. Напряжение на конденсаторной батарее 4 кВ. Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием излучения меди (λ=0.154178 нм, Kα_1). Анализ морфологии поверхности был выполнен с использованием растрового электронного микроскопа Carl Zeiss LEO 1455VP с ускоряющим напряжением 20 кВ. Микротвёрдость измерялась на твердометре WilsonInstruments 402MVD при нагрузке 0.25 Н методом Виккерса.

Результаты и их обсуждение

Воздействие компрессионных плазменных потоков приводит к изменению фазового состава анализируемого слоя. Дифракционные пики от покрытия хрома, наблюдаемые в исходном образце, исчезают после плазменного воздействия. На дифрактограммах обработанных образцов появляются дифракционные пики интерметаллида $Al_{74}Cr_{20}Si_6$ и силицида $(Si, Al)_2Cr$, что говорит о формировании модифицированного поверхностного слоя, легированного атомами хрома.

Анализ морфологии и элементного состава поверхности показал, что при увеличении плотности поглощенной энергии происходит полное растворение покрытия хрома в расплавленном слое. Кроме того, наблюдается уменьшение концентрации хрома в результате эрозии поверхности, достигающей 28 мкг/мм^2 при плотности поглощённой энергии 30 Дж/см^2. Определив исходную концентрацию хрома и сопоставив её с концентрацией после плазменного воздействия, было определено, что за счет эрозии удаляется до четверти толщины покрытия. Основными механизмами эрозии являются гидродинамическое течение расплава и испарение [3].

На поверхности образцов, обработанных КПП с плотностью поглощённой энергии 30 и 35 Дж/см^2 формируются преципитаты субмикронного размера с повышенным содержанием кремния. Соотношение хрома и кремния в этих структурах ~ 1:2, что позволяет определить их как $(Si, Al)_2Cr$.

Исследование морфологии поперечного сечения исходного образца показало наличие крупных первичных кристаллов кремния размерами до 200 мкм, а также интерметаллидных фаз, содержащих Fe, Mg, Ni и Cu. Воздействие КПП приводит к жидкофазному перемешиванию элементов покрытия и подложки и формированию модифицированного приповерхностного слоя толщиной до 40 мкм, с гомогенным распределением элементов покрытия и силуминовой подложки. Легирующие элементы сплава также входят в состав данного слоя, и могут образовывать твёрдые растворы с хром-содержащими интерметаллидами и силицидами.

При анализе модифицированного слоя было выделено два типа преципитатов, первый из которых возникает на участках, где в приповерхностном слое отсутствуют первичные кристаллы кремния, формирующийся в виде мелкодисперсных интерметаллических равноосных включений с характерным размером 100-400 нм (рис. 1); и второй тип - дендритные преципитаты силицидов, образованных вследствие плавления первичных кристаллов кремния (рис. 2).

Микротвёрдость модифицированного слоя увеличивается с ростом плотности поглощённой энергии, и составляет 1.1 ГПа для исходного сплава и 3.8 ГПа при воздействии с плотностью поглощенной энер-

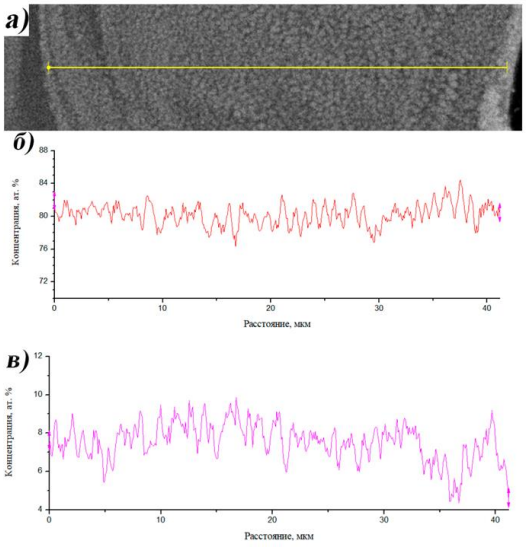


Рис. 1. Морфология поперечного сечения (а), распределение алюминия (б) и хрома (в) по линии для образца после воздействия плазменных потоков при плотности поглощенной энергии 26 Дж/см^2

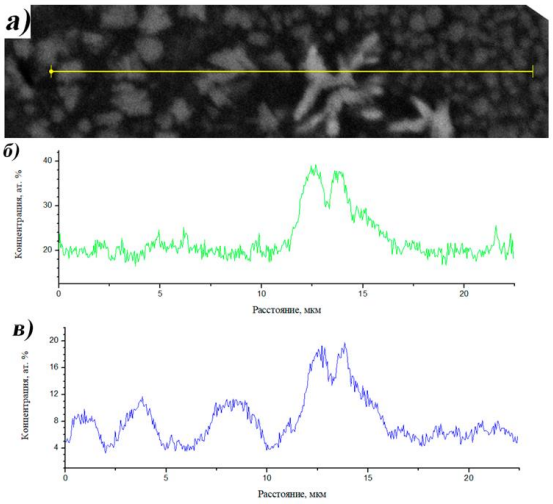


Рис. 2. Морфология поперечного сечения (а), распределение кремния (б) и хрома (в) по линии для образца после воздействия плазменных потоков при плотности поглощенной энергии 35 Дж/см^2

гии 30 Дж/см^2. Причинами увеличения микротвёрдости могут быть диспергирование структуры вследствие сверхбыстрой кристаллизации из расплава, образование интерметаллических соединений и силицидов.

Заключение

Воздействие компрессионных плазменных потоков с плотностью поглощённой энергии в диапазоне 22-35 Дж/см^2 на заэвтектический силумин с покрытием хрома приводит к плавлению приповерхностного слоя и перемешиванию в нём элементов покрытия и подложки. В результате воздействия формируется модифицированный слой с однородным распределением элементов.

В модифицированном слое наблюдается образование мелкодисперсной ячеистой структуры, содержащей интерметаллид $Al_{74}Cr_{20}Si_6$, и дендритной структуры, содержащей силицид $(Si, Al)_2Cr$.

Обработка КПП обуславливает увеличение микротвёрдости до 3.8 ГПа при плотности поглощенной энергии 30 Дж/см^2.

Библиографические ссылки

1. Hao Y., Gao B., Tu G.F., Li S.W., Hao S.Z., Dong C. Surface modification of Al-20Si alloy by high current pulsed electron beam. *Applied Surface Science* 2011; 257: 3913-3919.
2. Shymanski V.I., Jevdokimovs A., Uglov V.V., Cherenda N.N., Astashynski V.M., Kuzmitsky A.M., et al. Modification of the Structure of the Hypereutectic Silumin Alloy Al-44Si under the Action of Compression Plasma Flows. *Inorganic Materials: Applied Research* 2022; 13(3): 701-709.
3. Черенда Н.Н., Лейви А.Я., Углов В.В., Асташинский В.М., Кузьмицкий А.М., Яловец А.П., Басалай А.В. Механизмы эрозии поверхности металлов при воздействии компрессионных плазменных потоков. *Известия высших учебных заведений* 2015; 58(9/3): 159-16

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВЕ Zr-Nb ПОСЛЕ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ

В.В. Шевелева, В.И. Шиманский,
Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, vikulya-sheveleva@mail.ru

В представленной работе изучен фазовый состав технически чистого циркония, легированного атомами ниобия (1.6-10.5 ат.%) при воздействии компрессионными плазменными потоками. Легирование приповерхностного слоя осуществлялось путем предварительного нанесения металлического покрытия ниобия толщиной 2 мкм с последующим воздействием компрессионными плазменными потоками с плотностью поглощенной энергии от 25 до 43 Дж/см^2, обеспечивающей плавление приповерхностных слоев. В результате жидкофазного перемешивания расплавов происходит образование и стабилизация высокотемпературной фазы циркония в виде твёрдого раствора замещения β-Zr(Nb). При последующем высокотемпературном окислении при температуре 700 °C происходит диффузионное насыщение атомами кислорода приповерхностных слоев, приводящее к формированию оксидов циркония моноклинной (m-ZrO_2) и тетрагональной (t-ZrO_2) модификаций. Образование твёрдого раствора β-Zr(Nb) приводит к повышению коэффициента диффузии кислорода, и, как следствие, к увеличению массы.

Ключевые слова: цирконий; ниобий; компрессионное плазменное воздействие; высокотемпературная фаза; окисление; оксиды; прирост массы.

STRUCTURE AND PHASE TRANSFORMATIONS IN Zr-Nb ALLOY AFTER PLASMA TREATMENT AND HIGH-TEMPERATURE OXIDATION

V.V. Shevelyova, V.I. Shymanski
Belarusian State University,
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, vikulya-sheveleva@mail.ru

In the present work, the phase composition of commercially pure zirconium doped with niobium atoms (1.6–10.5 at.%) was studied under the action of compression plasma flows. The doping of the near-surface layer was carried out by preliminary deposition of a metal coating of niobium with a thickness of 2 μm, followed by exposure to compression plasma flows with an absorbed energy density of 25 to 43 J/cm^2, which ensures the melting of the near-surface layers. As a result of liquid-phase mixing of melts, a number of chemical reactions occur, leading to the formation and stabilization of a high-temperature zirconium phase in the form of a substitution solid solution β-Zr(Nb). During subsequent high-temperature oxidation at a temperature of 700 °C, diffusion saturation of surface layers with oxygen atoms occurs, leading to the formation of zirconium oxides of monoclinic (m-ZrO_2) and tetragonal (t-ZrO_2) modifications. The formation of a β-Zr(Nb) solid solution leads to an increase in the diffusion coefficient of oxygen, and, as a result, to an increase in mass.

Keywords: zirconium; niobium; compression plasma effect; high temperature phase; oxidation; oxides; weight gain.

Введение

Сплавы на основе циркония привлекают к себе огромный интерес в связи с активным его использованием в ядерной энергетике, в реакторостроении.

Для улучшения стойкости циркония к высокотемпературному окислению, радиационному повреждению и наводораживанию производится легирование металла различными элементами.

До сих пор актуально увеличение рабочих температур циркониевых оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) с возможностью продлить топливную кампанию. Создаются новые сплавы с улучшенными характеристиками. Большой ин-

терес проявлен к сплавам Zr-Nb, а также их активное использование в ядерной энергетике в связи с проявлением у этих сплавов многочисленных метастабильных состояний (α', ω, β_{Zr}) и с потенциалом получения нанокристаллической и аморфной фаз.

Целью данной работы является изучение фазового состава циркония, легированного ниобием с различными концентрациями вследствие высокоэнергетического плазменного воздействия, после окисления в воздушной атмосфере при температуре 700°C.

Объект и методика эксперимента

Объектом исследования были образцы технически чистого циркония с размерами 5×5 мм. На поверхность образцов наносилось покрытие ниобия путем вакуумно-дугового распыления толщиной 2 мкм. Образцы обрабатывались компрессионными плазменными потоками (КПП) в остаточной атмосфере азота при давлении 3 торр. Обработка проводилась при напряжении на системе конденсаторов 4 кВ при изменении расстояния между электродами и образцом от 8 до 14 см. Плотность поглощенной энергии была в диапазоне от 25 до 43 Дж/см^2. Это привело к формированию однородных по структуре и фазе приповерхностных слоев. После модифицированные сплавы подвергались высокотемпературному отжигу в воздушной атмосфере при температуре 700 °C в течение 30 минут.

В работе определялся элементный состав поверхностного слоя методом рентгеноспектрального микроанализа с использованием микроанализатора Oxford Max^N. Определялся фазовый состав поверхностного слоя рентгеноструктурным анализом с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV. Также измерялся прирост массы образцов после высокотемпературного окисления.

Результаты и их обсуждение

В результате воздействия КПП после жидкофазного перемешивания образовались сплавы с концентрацией ниобия в приповерхностном слое 1.6-10.5 ат.%. При проведении рентгеноструктурного анализа установлено, что поликристаллическое состояние модифицированного слоя циркония после рекристаллизации сохраняется (рис. 1). Происходит сохранение низкотемпературной α-фазы циркония с гексагональной кристаллической структурой. Добавление атомов ниобия в приповерхностный слой модифицированных плазмой образцов приводит к образованию и стабилизации высокотемпературной β-фазы циркония в виде твёрдого раствора β-Zr(Nb).

Максимальная концентрация ниобия – 10.5 ат.%, образовавшаяся в образце в результате его легирования воздействием компрессионными плазменными потоками, приводит к образованию двух твёрдых растворов – предположительно β-Zr(Nb) и β-Nb(Zr) – что проявляется в суперпозиции двух дифракционных максимумов β-Zr(Nb).

Дифракционные максимумы гексагональной фазы α-Zr являются асимметричными, что свидетельствует о внедрении атомов ниобия в кристаллическую решетку данной фазы. Дифракционный максимум фазы нитрида циркония ZrN смещается относительно равновесного положения, что также связано со внедрением ниобия в кристаллическую решетку.

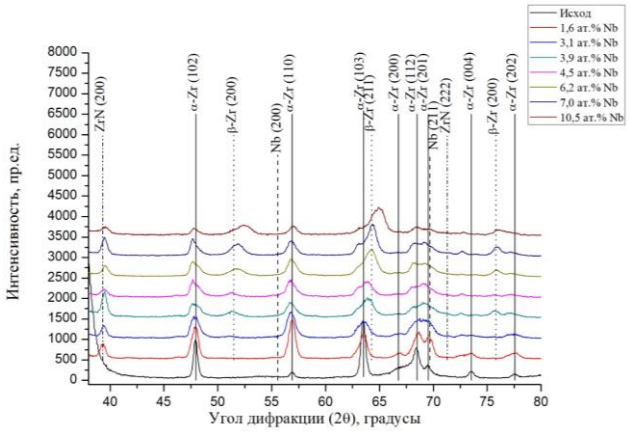


Рис. 1. Участок дифрактограмм образцов сплава Zr-Nb после воздействия КПП

На дифрактограммах сплава Zr-Nb (рис. 2), после отжига при 700 °С в течение 30 минут наблюдается образование оксида циркония моноклинной (m-ZrO_2) и тетрагональной (t-ZrO_2) модификаций, дифракционные максимумы которых отклоняются от положения равновесия, что, вероятно, связано с внедрением ниобия в решетку ZrO_2. Также сохранилась фаза β-Zr(Nb).

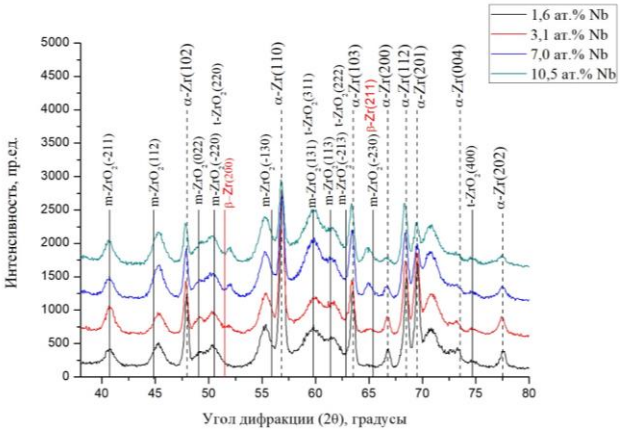


Рис. 2. Участок дифрактограмм сплавов Zr-Nb после отжига при T=700 °C в течение 30 минут

Дифракционные максимумы α-фазы циркония стали симметричны. Следует также отметить, что повышение концентрации ниобия в цирконии приводит к увеличению скорости окисления и большей объемной доли оксида в образце. Так как твёрдый раствор имеет ОЦК структуру, он ускоряет диффузию кислорода в материал в результате менее плотноупакованной кристаллической решетки.

Высокотемпературное окисление образцов циркония приводит к увеличению массы (рис. 3). Максимальный прирост массы $23 \cdot 10^{-4}$ г/см^2 наблюдается в образце сплава Zr-Nb с концентрацией ниобия 3.1 ат.%. Вероятнее всего, что это происходит из-за большой объемной доли β-фазы в цирконии, которая способствует ускоренному проникновению кислорода в материал. Ниже этих значений концентраций объемной доли недостаточно, чтобы ускорить насыщение, а выше – 10 ат.% Nb – происходит перенасыщение образцов ниобием, приводя к формированию предположительно β-Nb(Zr), что препятствует диффузии кислорода в металл.

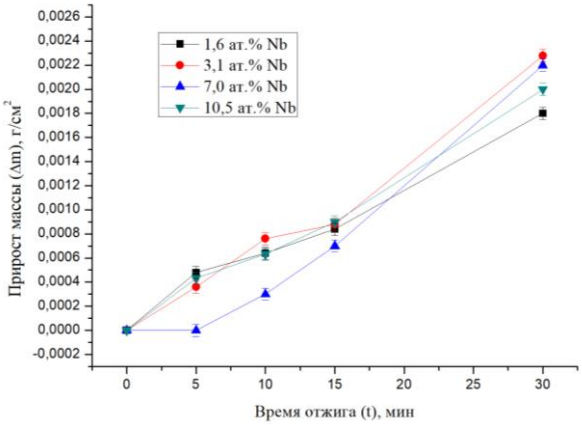


Рис. 3. Зависимость прироста массы сплавов циркония от времени отжига и концентрации ниобия

Заключение

В работе показано, что легирование циркония ниобием приводит к стабилизации твёрдого раствора β-Zr(Nb), объемная доля которого при высокотемпературном отжиге влияет на степень окисления поверхности.

ФОРМИРОВАНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА И МЕДИ С ПОМОЩЬЮ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

В.И. Шиманский, А.С. Довгалюк
Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, shymanskiv@mail.ru

В представленной работе показана возможность формирования сплавов на основе вольфрама и меди при воздействии компрессионными плазменными потоками. Для повышения содержания меди в сплаве, ограниченного их взаимной нерастворимостью, в работе используется трехкомпонентный сплав W-Nb-Cu. Импульсное воздействие плазменными потоками позволяет расплавить предварительно нанесенное покрытие меди ниобия и обеспечить растворение меди в расплаве ниобия. Последующий нагрев приповерхностного слоя в момент окончания импульса плазмы позволяет расплавить часть подложки вольфрама и растворить в ней жидкую фазу ниобия. Таким образом, после кристаллизации происходит формирование сплава W-Nb-Cu, представляющего собой твердый раствор W(Nb,Cu), в который внедрены частицы меди размером 100-200 нм.

Ключевые слова: вольфрам; ниобий; медь; компрессионные плазменные потоки; твердый раствор; композиционная структура.

TUNGSTEN AND COPPER BASED ALLOYS FORMATION BY COMPRESSION PLASMA FLOWS

V.I. Shymanski, A.S. Dovgalyuk
Belarusian State University,
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, shymanskiv@mail.ru

The presented work shows the possibility of forming alloys based on tungsten and copper under the action of compression plasma flows. To increase the copper content in the alloy, limited by their mutual insolubility, a three-component W-Nb-Cu alloy is used in the work. Pulsed exposure of plasma flows makes it possible to melt the previously deposited niobium-copper coating and ensure the dissolution of copper in the niobium melt. Subsequent heating of the near-surface layer at the end of the plasma pulse makes it possible to melt part of the tungsten substrate and dissolve the liquid phase of niobium in it. Thus, after crystallization, the W-Nb-Cu alloy is formed, which is a W(Nb,Cu) solid solution, in which copper particles 100–200 nm in size are embedded.

Keywords: tungsten; niobium; copper; compression plasma flows; solid solution; composite structure.

Введение

Вольфрам и его сплавы являются перспективными материалами в области термоядерной энергетике, в конструкциях камер реактора, где они применяются для изготовления первой стенки или дивертора. Именно область дивертора подвергается высоким термическим нагрузкам и характеризуется большими температурными градиентами, термонапряжениями, а также высокими радиационными нагрузками. При использовании вольфрама в качестве пластин дивертора такие мощные нагрузки могут привести к перегреву поверхности и даже ее плавлению. При циклических мощных тепловых нагрузках температура поверхности может превышать температуру рекристаллизации, что приводит к изменению микроструктуры вольфрама, росту зёрен, ухудшению механических свойств и охрупчиванию. Основной причиной таких эффектов является высокий градиент температуры, который связан с низкой теплопроводностью вольфрама, не позволяющей эффективно отводить тепло в объем пластин, а способствует существенному разогреву поверхности. Решение этой проблемы может быть достигнуто путем создания сплавов на основе вольфрама с добавлением элементов, повышающих коэффициент теплопроводности, например, спла-

вы на основе вольфрама и меди. Однако, ввиду большой разницы между температурами плавления вольфрама и меди, традиционные методы формирования сплавов, например, с помощью литейных технологий, для него малопригодны. Более того, вольфрам и медь характеризуются абсолютной несмешиваемостью в жидком состоянии в равновесных условиях. Эти обстоятельства существенным образом ограничивают способы формирования сплавов вольфрама и меди.

В настоящей работе предлагается использовать короткоимпульсное высокоэнергетическое воздействие компрессионным плазменным потоком на поверхность вольфрамовых пластин, осуществляемое в режиме плавления поверхностного слоя. Особенностью такого метода воздействия заключается в том, что он позволяет сформировать сплав не во всем объеме металлической пластины, а лишь в приповерхностном слое, толщина которого ограничивается толщиной расплавленного слоя. Подобные методы формирования сплавов в приповерхностных слоях были многократно использованы на других металлов и сплавов.

Помимо этого, в работе предлагается решить проблему внедрения меди в вольфрам путем добавления третьего элемента – ниобия или циркония, которые обладают промежуточной температурой плавления между вольфрамом и медью, а также обладают достаточно высокой растворимостью в вольфраме и меди. В связи с этим, основной целью работы являлось установление особенностей структурно-фазовых превращений в вольфраме, легированном медью и ниобием (сплав W-Cu-Nb) при воздействии компрессионными плазменными потоками.

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования использовались образцы технически чистого вольфрама в виде пластин толщиной 1 мм и латеральными размерами 10×10 мм. На поверхности пластин методом вакуумно-дугового осаждения было сформировано двухкомпонентное покрытие Cu-Nb (осаждение осуществлялось при одновременном распылении металлических катодов). Толщина покрытия составляла 2-3 мкм. В качестве образцов для сравнения были сформированы покрытия меди такой же толщины без добавления второго компонента.

Впоследствии образцы вольфрама с нанесенными покрытиями подвергались воздействию компрессионных плазменных потоков (КПП), генерируемых в остаточной атмосфере азота в магнитоплазменном компрессоре компактной геометрии. Обработка КПП осуществлялась при напряжении на системе накопительных конденсаторов 4.0 кВ. Изменяя расстояние между образцами и электродом от 8 до 10 см, удавалось варьировать плотность энергии, поглощаемую поверхностным слоем образцов, от 55 до 35 Дж/см^2.

Элементный состав поверхностного слоя после воздействия КПП исследовался с помощью рентгеноспектрального микроанализа с использованием микроанализатора Oxford Max^N, работающего совместно с растровым электронным микроскопом LEO1455 VP. Определение фазового состава проводился с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Rigaku Ultima IV в медном излучении с использованием геометрии параллельного пучка.

Результаты и их обсуждение

Воздействие КПП с выбранными энергетическими режимами на образцы вольфрама с предварительно нанесенными покрытиями Cu, Cu-Nb позволяет расплавить сформированные покрытия и часть подложки вольфрама. Оценки на основе теоретического расчета температуры и анализа микроструктуры модифицированного слоя показывает, что глубина расплавленного слоя достигает 5 мкм при максимальной плотности поглощенной энергии 55 Дж/см^2. Так как воздействие КПП носит импульсный характер, то рас-

плав существует исключительно в течение длительности импульса, которая составляет 100 мкс, после чего начинается процесс кристаллизации. Тем не менее этого времени существования расплава достаточно для реализации режима гидродинамического перемешивания расплава, приводящего к созданию многокомпонентного сплава.

О внедрении меди в кристаллическую решетку вольфрама после кристаллизации поверхностного слоя можно судить по изменению параметра решетки самого вольфрама. Так, согласно результатам рентгеноструктурного анализа в поверхностном слое вольфрама, легированном медью, наблюдается две фазы – вольфрам и медь, что свидетельствует о их разделении и несмешиваемости в жидком состоянии. Однако параметр решетки вольфрама составляет 0.3154-0.3157 нм, что ниже его стандартного значения (0.3165 нм). Такое уменьшение параметра решетки вольфрама, зависящее также от величины плотности поглощенной энергии, можно объяснить внедрением атомов меди, обладающих меньшим атомным радиусом, в кристаллическую решетку вольфрама и образованием твердого раствора W(Cu). Однако результаты элементного анализа показывают, что концентрация меди при максимальной плотности поглощенной энергии составляет 1.3 ат. %.

В сплаве WCuNb, сформированном при аналогичных энергетических параметрах плазменного потока, концентрация меди достигает 16-19 ат. % при концентрации ниобия около 40 ат. %. Анализ фазового состава позволил обнаружить два типа твердых растворов – двухкомпонентный раствор на основе вольфрама и ниобия W(Nb) и трехкомпонентный раствор W(Nb,Cu). При всех использованных режимах воздействия также обнаруживается отдельная фаза меди, которая не растворилась в кристаллической решетке вольфрама. С помощью растровой электронной микроскопии показано, что медь, которая не входит в состав твердого раствора, локализована в виде отдельных частиц размером 100-200 нм в матрице твердого раствора.

Заключение

В работе продемонстрирована возможность синтеза сплавов на основе вольфрама и меди с помощью компрессионных плазменных потоков. Показано, что в результате воздействия КПП с плотностью поглощенной энергии 35-55 Дж/см^2 на вольфрам с предварительно сформированным покрытием Nb-Cu позволяет сформировать композиционную структуру, представляющую собой наночастицы меди, внедренные в матрицу твердого раствора.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Т23КИ-039).

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ДЕФЕКТОВ НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

А.Д. Шпорин[1), 2)], О.М. Марченко[1), 3)], А.П. Евсеев[1), 2)], Е.А. Воробьева[1)], Ю.В. Балакшин[1)], Д.К. Миннебаев[1), 2)], А.А. Шемухин[1), 2)]
[1)]*Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына, Ленинские горы 1, Москва 119991, Россия, shporin.ad16@physics.msu.ru, oleg.marchenko.99@bk.ru, ap.evseev@physics.msu.ru, vorkate89@mail.ru, balakshiny@gmail.com, minnebaev.dk17@physics.msu, shemuhin@gmail.com*
[2)]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1, Москва 119991, Россия*
[3)]*Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский пр. 4, Москва 119049, Россия*

Предметом исследования являлись образцы спрессованных многостенных углеродных нанотрубок различных диаметров. В работе проводилась модификация таблеток МУНТ под действием ионного облучения аргона с энергией 8 кэВ, флюенс облучения составлял 10^{15} ион/см^2. В результате облучения образцов степень дефектности изменяется, что приводит к изменению проводимости исходных образцов. При помощи спектроскопии комбинационного рассеяния проанализировано разупорядочивание структуры МУНТ до и после ионного облучения, сделана качественная оценка о росте дефектности после облучения, а также было получено, что у МУНТ разного диаметра рост степени дефектности различен. В работе построены ВАХ образцов при прямом подключении контактов к поверхности. Представлены данные изменения проводимости у таблеток МУНТ различных диаметров, а также сделано предположение об их модификациях.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки; спектроскопии комбинационного рассеяния; ионное облучение; проводимость.

THE EFFECT OF RADIATION-INDUCED DEFECTS ON THE STRUCTURE AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES

A.D. Shorin[1), 2)], O.M. Marchenko[1), 3)], A.P. Evseev[1), 2)], E.A. Vorobyova[1)], Yu.V. Balakshin[1)], D.K. Minnebaev[1), 2)], A.A. Shemukhin[1), 2)]
[1)]*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, oleg.marchenko.99@bk.ru, ap.evseev@physics.msu.ru, vorkate89@mail.ru, balakshiny@gmail.com, minnebaev.dk17@physics.msu, shemuhin@gmail.com*
[2)]*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*
[3)]*NUST MISIS, Moscow, Russia*

The subject of the study were samples of compressed multi-walled carbon nanotubes of various diameters. In the work, the modification of MUNT tablets was carried out under the action of ion irradiation of argon with an energy of 8 keV, the irradiation fluence was 10^{15} ion / cm^2. As a result of irradiation of the samples, the degree of defect changes, which leads to a change in the conductivity of the initial samples. The Raman spectroscopy was used to analyze the disordering of the MWNT structure before and after ion irradiation, a qualitative assessment was made about the growth of defectiveness after irradiation, and it was also found that the growth of the degree of defectiveness in MWNT of different diameters is different. In the work, the current–voltage characteristic (CVC) samples are constructed when the contacts are directly connected to the surface. Data on changes in the conductivity of MWNT tablets of various diameters are presented, and an assumption is made about their modifications.

Keywords: ion beams; Raman spectroscopy; multi-walled carbon nanotubes (MWNT); conductivity.

Введение

Последние годы ознаменовались интенсивным развитием нового направления науки и техники - нанотехнологий, позволяющих создавать новые материалы и структуры, обладающие принципиально новыми свойствами. Среди таких структур большой интерес представляют углеродные нанотрубки (УНТ). Углеродные нанотрубки чрезвычайно привлекательны для современных высоких технологий благодаря своим механическим и электронным свойствам, миниатюрным размерам, и инертности углерода.

Использование ускоренных ионов дает возможность вводить любые требуемые химические элементы или создавать дефекты структуры и получать концентрации примесей и распределения, представляющие особый интерес. Ионное облучение энергичными частицами может быть использовано для изменения структуры и свойств углеродных нанотрубок. Это важный метод модификации материалов и настройки свойств путем имплантации чужеродных атомов в решетку или путем создания дефектов и повреждений контролируемым образом. УНТ обладают низким удельным сопротивлением, сопоставимым с проводящими материалами. Во время облучения ионами происходит модифицирование наноструктуры, что существенно влияет на ее проводимость.

Углеродные нанотрубки были впервые открыты Сумио Иидзимой в 1991 году [1]. С концептуальной точки зрения УНТ представляют собой аллотропные формы углерода, полученные путем скатывания листов графена в бесшовные цилиндрические формы. В зависимости от количества листов, свернутых в концентрические цилиндры, существуют две широкие категории, а именно одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ).

Методика эксперимента

В этом исследовании используются два типа МУНТ: неориентированные “Таунит” (Т) и «Таунит-М» (ТМ), это коммерчески производимые углеродные нанотрубки. "Т" представляет собой порошок МУНТ диаметром десятки нанометров, в то время как нанотрубки "ТМ" намного тоньше, их диаметр не превышает 15 нм. В ходе выполнения работы производилось облучение таблеток МУНТ пучками ионов аргона с энергиями 8 кэВ и флюенсом 10^{15} ион/см^2. Облучения проводились на низкоэнергетическом имплантере, входящем в состав ЦКП «Ускорительный комплекс МГУ».

Результаты и их обсуждение

Спектры КРС МУНТ представлены на рис. 1-2. Полученные спектры содержат хорошо различимые особенности, присущие графитоподобным материалам [2]: D(1360 см$^{-1}$), G(1576 см$^{-1}$), D+D”(2438 см$^{-1}$), 2D(2714 см$^{-1}$), D+D’(2935 см$^{-1}$), 2D’(3223 см$^{-1}$). Особое внимание при разложение пиков было отведено D и G пикап. Наличие D-пика свидетельствует о наличии дефектов в структуре и искаженных углеродных кольцах [3], расширение D-пика свидетельствует о том, что количество структурно искажённых колец увеличивается, т.е. повышается степень разупорядоченности системы, а увеличение высоты D-пика свидетельствует об общем увеличении количества дефектов всех типов.

Главным качественным показателем количества дефектов является отношение $\frac{I_D}{I_G}$. Было получено, что разупорядочение МУНТ серии Т после ионного облучения происходит интенсивнее ($\frac{I_D}{I_G} = 2.3604$), чем МУНТ серии ТМ ($\frac{I_D}{I_G} = 1.8558$).

После облучения МУНТ ионами аргона проводимость образцов Т уменьшалась с 2015 до 1780 1/(Ом м), в то же время проводимость образцов ТМ не изменилась. Погрешность, при измерении проводимости не превышала 5%.

Получены вольт-амперные характеристики образцов углеродных трубок до и

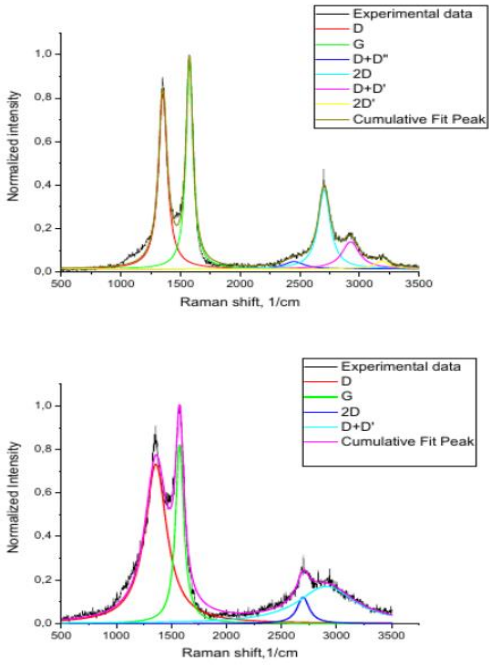


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния света МУНТ серии ТМ, необлученный образец верхний рисунок и облученный нижний

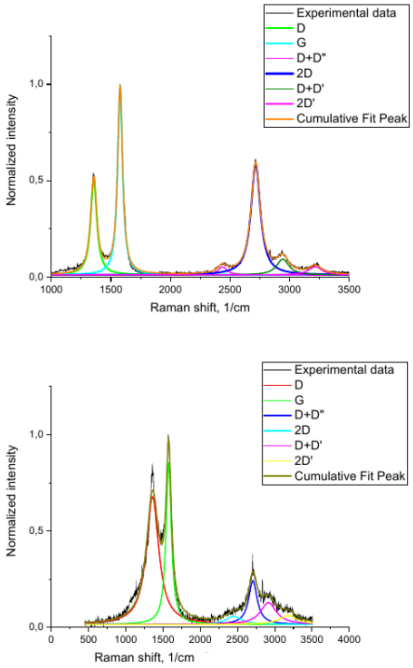


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния света МУНТ серии Т, необлученный образец верхний рисунок и облученный нижний

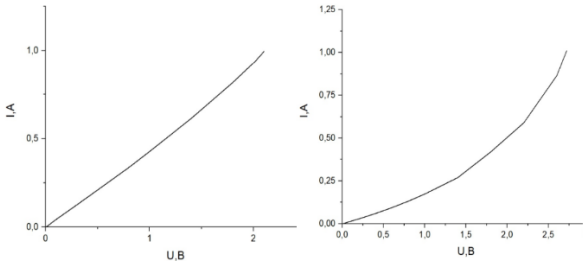


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика образца серии Т, до и после облучения

после облучения рис. 3.

Заключение

При облучении аргоном энергией 8 кэВ и дозе 10^{15} ион/см^2 количество дефектов в образцах «Т» выше, чем в «ТМ». Экспериментально показано, что после облучения МУНТ углеродные трубки серии Т показывают характерное для стабилитрона поведение ВАХ. При этом у образцов серии ТМ осталась прежняя проводимость.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, соглашение № 075-15-2021-1353.

Библиографические ссылки

1. Iijima S., Helical microtubules of graphitic carbon. Nature 1991; 354(6348): 56–58.
2. Chechenin N.G., Chernykh P.N., Vorobyeva E.A., Timofeev O.S. Applied Surface Science 2013; 275: 217-221.
3. Ferrari A.C., Basko D. M. Nature nanotechnology 2013; 8(4): 235-46.

НАБЛЮДЕНИЕ ЗАМЕДЛЕННОЙ ФОТОПРОВОДИМОСТИ В Ga_2O_3 ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ В ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ

И.В. Щемеров, А.Я. Поляков, А.А. Васильев, А.И. Кочкова
Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский пр. 4, Москва 119049, Россия, schemerov.iv@misis.ru

Слаболегированные плёнки α-Ga_2O_3, выращенные методом HVPE на сапфире были обработаны высокоэнергетической водородной плазмой. После обработки на поверхности образовался проводящий слой, обусловленный появлением мелких доноров (атомарный водород и комплексы водород-кислород). Обработка порождает большое количество глубоких центров захвата носителей заряда, в том числе заметных на кривой спада фотоиндуцированного тока. После обработки проводимость образцов резко растёт, фотопроводимость растёт в меньшей степени, но релаксационные процессы ускоряются. Показано, что характерные времена нарастания и спада фотоиндуцированного тока в необработанных образцах составляют сотни секунд, при этом релаксационные кривые имеют вид мультиэкспоненциальных кривых и могут быть разложены на несколько составляющих при помощи метода анализа логарифмической производной сигнала. По результатам измерений сделан вывод о значительном влиянии градиента потенциала вблизи границы интерфейса на однородность распределения носителей под барьером Шоттки.

***Ключевые слова*:** оксид галлия; обработка в водородной плазме; время релаксации фотоиндуцированного тока; спектроскопия глубоких центров; спектр фототока.

SLOW PHOTOCONDUCTIVITY RELAXATION OBSERVATION IN THE Ga_2O_3 FILMS AFTER HYDROGEN PLASMA TREATMENT

Ivan Schemerov, Alexander Polyakov, Anton Vasilyev, Anastasia Kochkova
National University of Science and Technology "MISIS", 4 Leninsky Ave., 119049 Moscow, Russia, schemerov.iv@misis.ru

Unintentionally Sn-doped HVPE a-Ga2O3 films on the sapphire substrate after hydrogen plasma treatment were studied. Hydrogen plasma treatment produces the conductance layer on the film surface since H atoms and H-O complexes are shallow donors. Also, a lot of deep levels were found after treatment. Increasing of the deep traps leads to increasing of the external quantum efficiency in the high-wavelength part of spectra. It was shown that characteristic time of the photoinduced current are extremely high. Relaxation curve can be described as a sum of exponential decays with different characteristic times, including very long. These processes can be separated using logarithmic derivative of the photorelaxation signal on the time. It can be shown that potential fluctuation under the Schottky barrier leads to non-uniform current carrier distribution and, as a result, to stretching of the photoinduced current relaxation.

***Keywords*:** gallium oxide; hydrogen plasma treatment; photoinduced current relaxation; deep level spectroscopy; photocurrent spectra.

Введение

Оксид галлия (Ga_2O_3) – один из перспективных материалов современной микроэлектроники. Это широкозонный полупроводник, ширина запрещённой зоны (E_g) для термодинамически стабильного β-полиморфа составляет 4.8 эВ, а для метастабильного α-полиморфа превышает 5 эВ. По зонной структуре он является почти прямозонным. За счёт большой ширины запрещённой зоны он может позволить создавать солнечно-слепые детекторы ультрафиолетового излучения. Теоретически предсказаны огромные значения пробивных напряжений (до 8 МВ/см) [1-2]. Вместе с тем, данный материал обладает набором недостатков, которые существенно ограничивают его практическое применение. Во-первых, это практически полное отсутствие дырочной проводимости: все обнаруженные на данный момент акцепторы для Ga_2O_3 являются очень глу-

бокими. Кроме того, имеет место существенный самозахват дырок на глубокие состояния. Считается, что дырки образуют поляронные состояния, которые отличаются крайне низкой подвижностью. Во-вторых, материал обладает очень малой теплопроводностью, что приводит к необходимости выращивания плёнок на более теплопроводящих подложках. Наконец, в-третьих, скорость нарастания фотоиндуцированного тока и последующей его релаксации крайне мала. Так, типичные времена нарастания и спада фототока могут достигать десятков секунд, что существенно снижает эффективность работы устройств на базе данного материала как сенсора дальнего ультрафиолета.

Целью данной работы было исследование скорости нарастания и спада фототока в образцах α-Ga_2O_3 до и после обработки в водородной плазме.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлись плёнки оксида галлия, легированные оловом. Плёнки α-Ga_2O_3 были изготовлены методом HVPE на сапфире (толщина подложки 600 мкм). Легирование оловом производилось в процессе роста плёнок путём добавления атомарного олова в рабочую камеру. Рост происходил при температуре 500°C, продолжительность выращивания легированного слоя составляла 10 минут, толщина плёнки 2.5 мкм. Проводимость полученной плёнки была незначительна (на уровне 10^9 Ом на квадрат) но с большой фоточувствительностью.

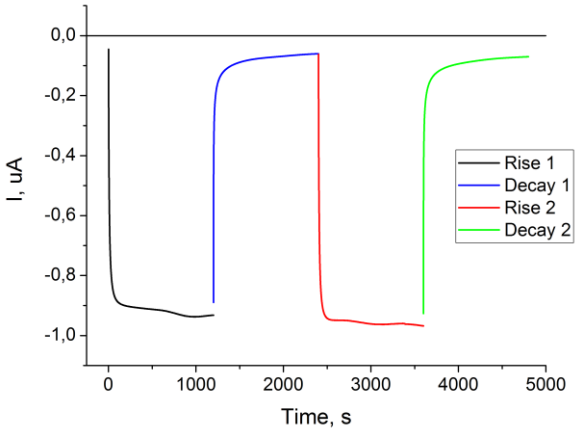
Образцы были обработаны в водородной плазме для создания проводящего слоя. Толщина проводящего слоя составила 1.5 мкм, поверхностное сопротивление упало до 10^3 Ом на квадрат.

На поверхности образца были нанесены контакты: омический (Ni) и Шоттки (Ti/Au) при помощи электронного луча.

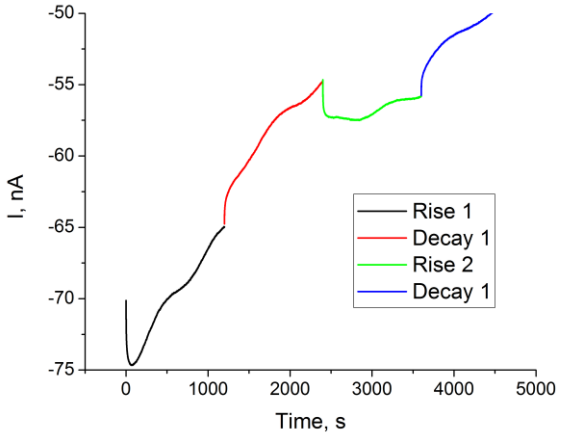
Зависимость тока от напряжения в темноте и при засветке исследовалась при помощи источника/измерителя Keysight B2902A (США). Для засветки использовались светодиоды с длиной волны 530 нм (световая мощность порядка 100 мВт/см) и 277 нм (10 мВт/см) фирмы Nichia (Япония). Процедура измерения релаксации фототока подробно описана в [2].

Результаты и их обсуждение

До обработки в плазме сопротивление образца было настолько велико, что классические емкостные методы спектроскопии глубоких уровней не позволили измерить концентрацию дефектов. Ёмкость структуры составляла порядка долей пФ, что недостаточно для измерений с высокой точностью. На рис. 1 приведены кривые релаксации фотоиндуцированного тока при засветке 277 нм (а) и 530 нм (б), напряжение -10 В, температура 400 К.



(а)



(б)

Рис. 1. Релаксационные кривые нарастания и спада фототока (приложенное напряжение -10 В): а – засветка 277 нм; б – засветка 530 нм

Из рис. 1 видно, что засветка светодиодов с длиной волны 277 нм (энергия излучения 4.5 эВ, сравнимо с E_g) значительно увеличивает концентрацию основных носителей заряда, а вместе с ней величину тока и ёмкость. Более длинноволновый, т.н. «примесный» свет (530 нм) увеличивает проводимость всего в десятки раз.

Фотоиндуцированный ток при засветке светодиодом 530 нм достаточно мал, чтобы на его фоне можно было заметить продолжительную релаксацию фототока после засветки ультрафиолетом. Можно оценить характерное время релаксации для этого процесса. Для этого можно проанализировать логарифмическую производную сигнала по времени [3]. Данная кривая для длины волны 530 нм приведена на рис. 2.

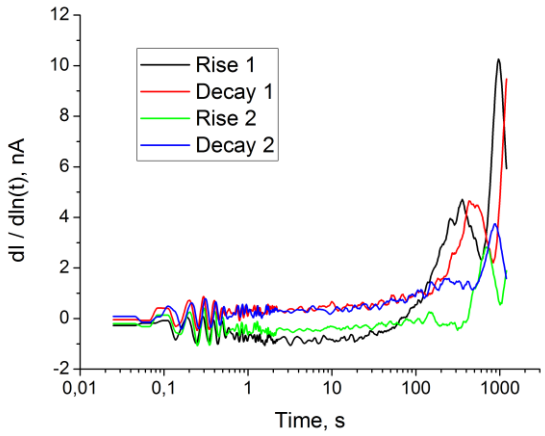


Рис. 2. Логарифмическая производная сигнала

Из рис. 2 видно, что засветка образца зелёным светом после ультрафиолетового насыщает образец основными носителями, которые удаляются из образца по медленному механизму (характерное время – несколько сотен секунд) и оставляют на кривой логарифмической производной пики, положение которых соответствует характерному времени данного механизма. Можно заметить, что от измерения к измерению пики сдвигаются в более медленную область. Характерное время релаксационного процесса постепенно замедляется. В литературе этот эффект носит название «растянутые экспоненты» и характеризуется коэффициентом растянутости, другими словами, степенью p в выражении $\tau = t^{(1-p)}$, где τ – характерное время релаксации, t – время от начала релаксации. В данном случае величина p составляет 0.3. Это может говорить о влиянии неоднородности распределения концентрации дефектов у поверхности.

Обработка в водородной плазме позволила создать существенно легированный слой на поверхности образца и выровнять концентрацию, за счёт чего коэффициент растянутости увеличился до 1 (классическая экспонента).

Заключение

Степень растянутости экспоненты может говорить об однородности распределения центров захвата вблизи поверхности полупроводника. Для определения степени растянутости можно анализировать логарифмическую производную сигнала фотопроводимости от времени. Засветка зелёным светодиодом позволяет отделить процесс, связанный с релаксацией по собственному механизму и зафиксировать его постепенное замедление.

Работа выполнена при поддержке министерства образования и науки РФ, соглашение № 22-72-00010.

Библиографические ссылки

1. Pearton S.J., Yang J., Cary P. H. IV, Ren F., Kim J., Tadjer M. J. и др. A review of Ga2O3 materials, processing, and devices. *Applied Physics Review* 2018; (5): 011301.
2. Щемеров И.В., Поляков А.Я., Алмаев А.В., Николаев В.И., Кобелева С.П., Васильев А.А. Исследование аномально высокого времени релаксации фототока в диодах Шоттки на основе a-Ga2O3. *Известия ВУЗов. Материалы электронной техники* 2023; 26 (2): 20-28
3. Polyakov A.Y., Smirnov N.B., Shchemerov I.V., Lee I.H., Jang T., Dorofeev A.A. Current relaxation analysis in AlGaN/GaN high electron mobility transistors. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Nanotechnology and Microelectronics* 2017; 35 (1): 011207-(1-10).

ОПТИМИЗАЦИЯ ПЕРЕХОДНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫПРЯМИТЕЛЬНЫХ ДИОДОВ ПУТЕМ ОБЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

И.В. Щемеров, П.Б. Лагов, С.П. Кобелева, В.Д. Кирилов
Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Ленинский пр. 4, Москва 119049, Россия, schemerov.iv@misis.ru

Проведено исследование изменения времени восстановления обратного тока в выпрямительных диодах на основе монокристаллического кремния после облучения структуры высокоэнергетическими электронами. С увеличением флюенса облучения от 10^{14} до 10^{15} см$^{-2}$ время восстановления обратного тока падает от единиц милисекунд до десятков микросекунд. При этом параллельно с ускорением переходных характеристик структуры стремительно деградируют. Ток насыщения возрастает на два порядка: с $7\cdot10^{-9}$ А/см^2 до $8\cdot10^{-9}$ А/см^2, а последовательное сопротивление растет с 0.5 до 90 Ом. Показано, что измерение зависимости емкости от частоты позволяет оценить пределы оптимизации структур: частота, на которой емкость равна ½ от стационарной с облучением растет, выходя на максимум, после чего существенно снижается из-за деградации проводимости. Это может выступать важным критерием при радиационной оптимизации полупроводниковых приборов.

***Ключевые слова*:** выпрямительные диоды; облучение высокоэнергетическими электронами; время жизни; время восстановления обратного тока; радиационно-технологическая обработка.

OPTIMIZATION OF THE TRANSIENT CHARACTERISTICS OF THE RECTIFYERS UNDER HIGH-ENERGY ELECTRON IRRADIATION

Ivan Schemerov, Petr Lagov, Svetlana Kobeleva, Viktor Kirilov
National University of Science and Technology "MISIS"
4 Leninsky Ave., 119049 Moscow, Russia, schemerov.iv@misis.ru

Measurements of the current-voltage, capacitance-voltage, capacitance-frequency characteristics and reverse recovery profiling were provided for silicon-based rectifiers. P-n-junction rectifiers were irradiated by 5 MeV electrons with fluxes from 10^{14} to 10^{15} cm^{-2}. It is shown that after 5 MeV electron irradiation reverse-recovery time decreases and this decreasing changes monotonously with irradiation dose (from 2.2 ms to 15 us for 10^{15} cm^{-2}). At the same time series resistance increases dramatically (from 0.5 to 90 Ω) that indicates strong degradation of the high-frequency properties. We can use next criteria for optimal radiation dose: the irradiation level associated with the maximum of boundary frequency indicates the optimum in terms of switching speed. Before this dose maximum frequency is limited by reverse-recovery time of diode. After this dose the limiting factor is the relaxation time of RC-circuit, where R is the series resistance of the diode, C – capacitance of the SRC-region.

***Keywords*:** rectifiers; high-energy electron irradiation; recombination lifetime; reverse-recovery time; radiation treatment.

Введение

Радиационная обработка является одним из важных технологических этапов в производстве полупроводниковых приборов. Радиационная обработка позволяет оптимизировать такие важные характеристик, как рабочую частоту, скорость релаксации фототока и время обратного восстановления. При этом облучение неизбежно ухудшает другие рабочие характеристики устройств. Например, для выпрямительных диодов величина последовательного сопротивления в прямом включении должна быть как можно меньше, чтобы вклад омической составляющей базовых областей не сильно менял падение напряжение. Облучение существенно меняет концентрацию дефектов, уменьшая подвижность носителей и зачастую компенсируя часть электрически

активной примеси. Таким образом последовательное сопротивление возрастает, что отрицательно сказывается на рабочих характеристиках выпрямительного диода.

Целью данного исследования являлся анализ соотношений между временем восстановления обратного тока в выпрямительных диодах на основе монокристаллического кремния, последовательным сопротивлением и рабочей частотой устройства после облучения электронами с энергией 5 МэВ.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлись коммерчески доступные выпрямительные диоды 1N4007 на основе монокристаллического кремния. Несколько серий образцов подвергалось последовательному облучению электронами с энергией 5 МэВ. Облучение образцов производили в лаборатории радиационных технологий ИФХЭ РАН на линейном ускорителе электронов. Образцы были разделены в соответствии с итоговым флюенсом на несколько групп. Параметры образцов из разных групп сравнивались между собой.

Измерение времени восстановления обратного тока производилось по методике, описанной ранее в [1].

Результаты и их обсуждение

Вольт-амперные характеристики измеренных образцов приведены на рис. 1(а). На рис. 1(б) показано, как с увеличением рабочей частоты меняется емкость структуры. Величины последовательного сопротивления R_S, тока насыщения I_S, граничной частоты $f_{гр}$ и времени восстановления обратного тока t_{RR} приведены в табл. 1.

Видно, что начальная величина последовательного сопротивления, составляющая незначительные 0.5 Ом, после облучения увеличилась почти до 100 Ом, что совершенно исключает использование этих устройств в высокоточных применениях. Кроме того, значительно выросла утечка в обратном включении: с десятков пА до десятков нА.

Таблица 1. Измеренные параметры диодов

Флюенс, $см^{-2}$	$f_{гр}$, кГц	R_S, Ом	I_S, $А/см^2$	t_{RR}, мкс
0	300	0.5	$7\cdot10^{-9}$	2000
$8\cdot10^{13}$	600	0.8	$2\cdot10^{-8}$	1000
$1.5\cdot10^{14}$	800	1.2	$4\cdot10^{-8}$	130
$6\cdot10^{14}$	25	40	$4\cdot10^{-7}$	20
$1.2\cdot10^{15}$	20	90	$8\cdot10^{-7}$	14

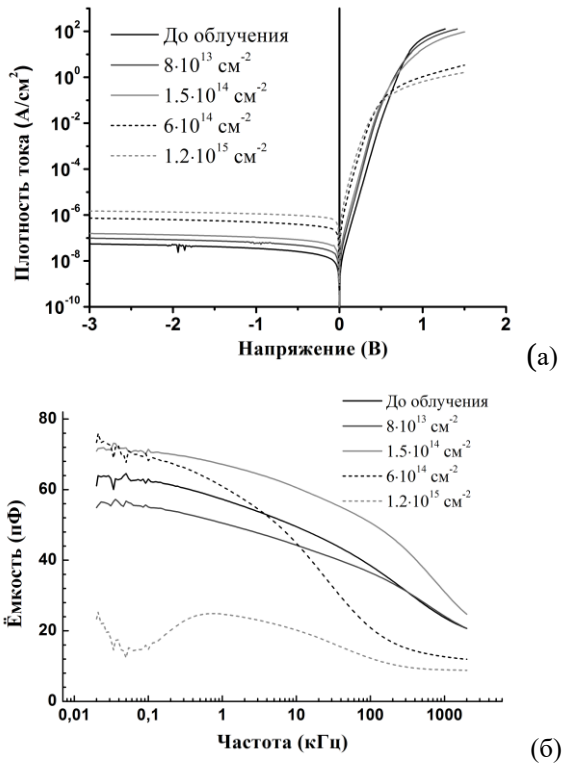


Рис. 1. Характеристики диодов до и после облучения: а – вольт-амперные характеристики; б – зависимость емкости от частоты

Существенное изменение последовательного сопротивления привело к ограничению частоты. Если считать высокочастотным пределом частоту, при которой емкость падает на 3 дБ по сравнению с низкочастотной, то видно, что высокочастотный предел меняется с дозой облучения немонотонно. Это связано с противоположно направленными эффектами. Во-первых, при облучении увеличивается концентрация рекомбинационных центров (как правило, это пары Френкеля [2]), что уменьшает рекомбинационное время жизни τ_V и, таким образом, уменьшает харак-

терные релаксационные времена в структуре. Во-вторых, увеличение R_S приводит к увеличению времени релаксации RC-цепочки τ_{RC}, образованной сопротивлением базовой области и емкостью ОПЗ. В необлученном образце τ_V существенно больше τ_{RC}, поэтому рабочая частота определяется в первую очередь им. При увеличении τ_{RC} соотношение меняется, и частота начинает падать вслед за увеличением τ_{RC}.

В структуре с p-n-переходом сложно напрямую наблюдать характерное время жизни неравновесных носителей заряда. Вместо этого, как правило, исследуется время t_{RR}, то есть время, за которое при переключении диода из открытого состояния в закрытое величина тока уменьшается до стационарного значения [3]. Графики переключения диодов из открытого состояния в закрытое приведены на рис. 2.

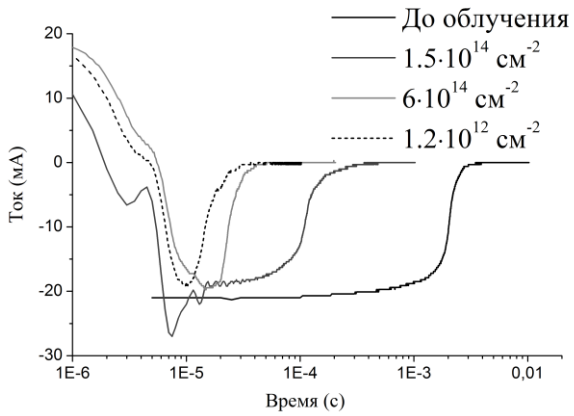


Рис. 2. Кривые восстановления обратного тока

Видно, что в первые моменты при переключении необлученного диода из открытого состояния в закрытое наблюдается классическая «полочка» обратного тока большой величины. После облучения продолжительность этого процесса уменьшается в разы, и после облучения флюенсом $1.2\cdot10^{15}$см$^{-2}$ достигает единиц микросекунд. Тем не менее, граничная частота устройства уменьшается, так как большая величина последовательного сопротивления не дает структуре переключаться с достаточной скоростью. Если говорить о высокочастотном пределе, то оптимальным флюенсом облучения для данной структуры можно считать ~10^{14} см$^{-2}$. До этого предела время восстановления обратного тока (основная характеристика для импульсных выпрямительных диодов) уменьшается с дозой облучения, после нее начинается существенный рост последовательного сопротивления и существенно падает граничная частота, связанная с перезарядкой ОПЗ.

Заключение

Время восстановления обратного тока вместе с частотной зависимостью емкости позволяют оценить пределы радиационной модификации параметров выпрямительных диодов. Так, показано, что облучение высокоэнергетическими электронами ускоряет процесс обратного восстановления тока при переключении. Однако значительная доза облучения приводит к ухудшению высокочастотных свойств диодов из-за деградации последовательного сопротивления.

Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ, соглашение №075-15-2022-581.

Библиографические ссылки

1. Щемеров И.В., Поляков А.Я., Лагов П.Б., Кобелева С.П., Кочкова А.И., Куланчиков Ю.О., и др. Влияние центров захвата, внесенных облучением протонами с энергией 1 МэВ, на время восстановления обратного тока в диодах Шоттки на основе Ga_2O_3. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов* 2023; 89(6): 41-45.
2. Козловский В.В., Васильев А.Э., Емцев В.В., Оганесян Г.А., Колгатин С.Н. Образование пар Френкеля в кремнии под действием электронов и протонов высоких энергий. *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки* 2011; 122(2): 13-21
3. Schroder D.K. Semiconductor material and device characterization. Tempe, AZ: Wiley-interscience, 2006. 420 с.

СЕКЦИЯ 4
НАНОМАТЕРИАЛЫ: ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИЗЛУЧЕНИЙ

SECTION 4
NANOMATERIALS: FORMATION AND PROPERTIES UNDER THE INFLUENCE OF RADIATION

ELECTROPHYSICAL CHARACTERISTICS OF PHOTODETECTOR BASED ON SINGLE WALLED CARBON NANOTUBES/SILICON HETEROJUNCTION

Lizaveta Dronina[1)], Nikolai Kovalchuk[1)], Ivan Komissarov[1)], Evgenii Lutsenko[3)]
Aliaksandr Danilchyk[3)], Serghej Prischepa[1) 2)],
[1)]*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,*
6 P. Browka Str., 220013 Minsk, Belarus, lizadronina@yandex.by, n.kovalchuk@bsuir.by,
ivan.komissarov@gmail.com, prischepa@bsuir.by
[2)]*National Research Nuclear University «MEPhI»,*
31 Kashirskoe Highway, 115409 Moscow, Russia, prischepa@bsuir.by
[3)]*Stepanov Institute of Physics of NAS Belarus,*
68 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus,
e.lutsenko@ifanbel.bas-net.by, a.danilchyk@ifanbel.bas-net.by

Device composed of chemical vapor deposited single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) on n-type silicon substrates are fabricated and characterized. Important junction figures of merit, such as the barrier height (φ_B ~0.43eV) and ideality factor (η ~3) are extracted from forward bias current-voltage characteristics using a modified version of Cheung's method. The devices exhibit a responsivity of about 1.17 AW^{-1}, detectivity $\approx 8.21 \cdot 10^{11}$ Jones and an external quantum efficiency higher than 200% for 13.2 mW/cm^2 green light irradiation (λ=532nm). These results provide important insights for the future integration of carbon nanotubes with silicon device technology.

Keywords: single wall carbon nanotubes; irradiation; silicon; junction; photodetector.

Introduction

Carbon nanotubes with their nanometric size and compatibility with Si, represent one of the most promising nanomaterials for Si technology integration. Moreover, due to its high conductivity, zero band gap, flexibility, chemical stability, and other extraordinary properties single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) offers a very attractive platform for advanced optoelectronic applications [1].

In this work, the room temperature electrophysical characteristics under irradiation of photodetector (PD) consisting of chemical vapor deposited SWCNTs on n-type silicon substrate are studied.

Materials and methods

The PD substrates were specially designed and fabricated by Fondazione Bruno Kessler (Fig. 1). They consist of a gold bottom ohmic contact, above which there is a crystalline (100) n-doped Si region (with a thickness of 104 μm), with an electrical resistivity ρ_{Si}=0.53 Ω cm, due to $N_D=10^{16}$ cm^{-3} doping atoms. On the top surface, two Pt electrodes are deposited on a 300 nm SiO_2 template layer in such a way as to result electrically isolated by the Si substrate. The top contacts are conceived with a multifinger geometry consisting of 50 μm wide platinum combs.

The thin film (transmittance at 550 nm is ~74%), containing randomly oriented single

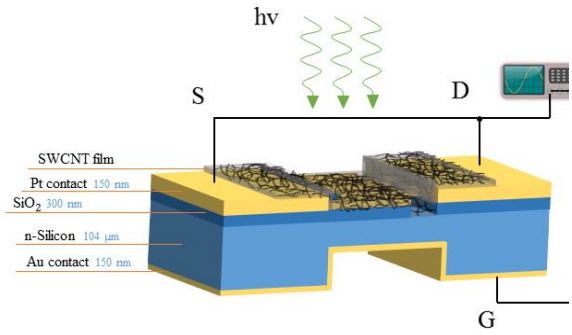


Fig. 1. 3D device schematic in photovoltaic (PV) configuration

wall carbon nanotubes, was grown on PDs substrates from ferrocene/ethanol solution by chemical vapor deposition [2].

Prior to the deposition, an etching with hydrofluoric acid (HF) was performed to remove native oxide on the Si surface.

At the end, we dripped ethanol on the surface of the device to improve adhesion between SWCNTs and silicon.

Raman spectra were obtained at room temperature using a scanning laser confocal micro-Raman spectrometer, Confotec NR 500, by scanning sample areas of 20 × 20 mm^2 with 785 nm, 633nm and 473 nm excitation wavelengths and 100× objective. The accumulation time of the signal for each spectrum was 5 seconds. The laser power was ~1 mW, which allowed us to avoid the effect of sample heating and the corresponding shift in the position and shape of the recorded bands. Lorentz approximation was used to determine the intensity, position, and half-width of the Raman spectra.

All electrical and photoresponse measurements were performed with the sample dark conditions and under light illumination (λ=532nm) using a source-measure unit Keithley 2602A for current-voltage characterization.

Results and discussion

Raman spectra recorded with three excitation wavelengths (Fig. 2) from the studied film have curvature induced G– peaks in G band and radial breathing mode peaks (RBM). The RBM peaks positions correspond to nanotube diameters in the range 0.7-2.5 nm. It should be pointed out that intensity ratio I_D/I_G is quite small, which is the signature of good crystalline quality of the SWCNTs.

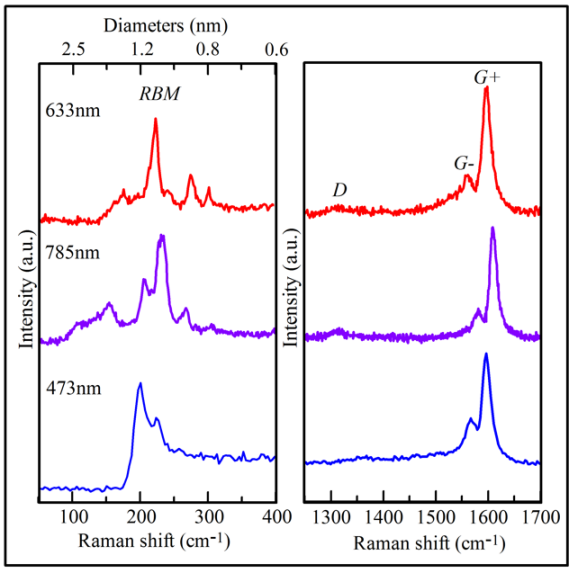


Fig. 2. Raman spectra of the SWCNT grown film on device acquired with 473nm, 633nm and 785 nm excitation wavelengths

Figure 3 shows the room-temperature I–V characteristics of our PD acquired in PV mode in dark conditions (solid line) and under 13.5 mW/cm^2 green light illumination (dashed curve). The forward-biased data were analyzed according to the equation:

$$I = AA^{**}T^2 e^{-\sqrt{\chi}\delta} e^{-\frac{\varphi_B}{kT}} [e^{\frac{q(V-IR_S)}{\eta kT}} - 1]$$

where A is the effective contact area, A** is the reduced effective Richardson constant, T is absolute temperature, φ_B is the barrier height, k is the Boltzmann constant, q is the magnitude of electronic charge, η is the ideality factor, R_s is the series resistance, χ is the mean tunneling barrier height and δ is the interfacial oxide thickness.

The Schottky barrier height (φ_B~0.43eV) and ideality factor (η ~3) extracted from the forward-bias data using a modified version of Cheung's method [3] reveals excellent agreement with the literature data.

The responsivity (R), detectivity (D) and external quantum efficiency (EQE) are important figures of merit to quantify the perfor-

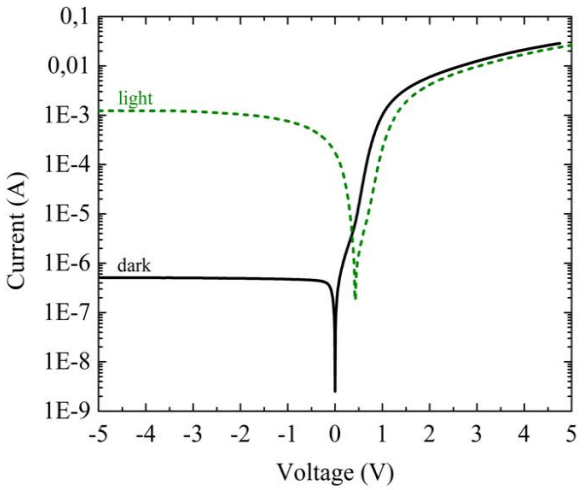


Fig. 3. Device current vs voltage characteristics acquired in Photovoltaic (PV) mode in dark conditions (solid line) and under 13.5 mW/cm^2 green light irradiation (dashed curve)

mances of a PD and to make a comparison among detectors.

The photodetector's ability to generate the photovoltage or photocurrent under irradiation at a certain power density and wavelength is determined by the responsivity and defined as:

$$R_\lambda = \frac{I_{ph} - I_d}{P_{in}}$$

where I_{ph} is photocurrent, I_d is dark current, P_{in} is incident light power density.

Detectivity represents the capability to detect weak light signal, which can be used to compare the performance of different photodetectors with various active materials, geometries, or work mechanism,

$$D = \sqrt{\frac{A}{2qI_d}} R_\lambda$$

The external quantum efficiency, can be experimentally obtained by illuminating the PD with monochromatic light through:

$$EQE = R_\lambda \frac{hc}{q\lambda} \times 100\%$$

where h is the Planck constant, c is the speed of light, λ is the incident light wavelength.

From the experimental data it was obtained that EQE ≈ 272% for the irradiation wavelength of 532nm (P_{in}=13.2 mW/cm^2).

Figure 4 shows the responsivity and detectivity as a function of the optical power of the incident light, P_{in}.

The R, D values are R ≈ 1.17 AW^{-1}, D ≈ 8.21·10^{11} Jones at P_{in} = 13.2 mW/cm^2, which are comparable to values reported for the best SWCNT-based detectors.

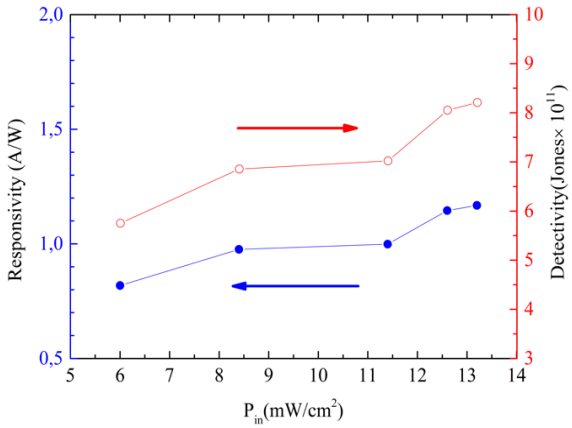


Fig. 4. Responsivity (closed symbols, left axis) and detectivity (open symbols, right axis) as a function of the 532 nm LED light power.

Conclusions

The main figures of merit of the single-walled carbon nanotubes/silicon heterojunction-based photodetectors have been investigated, highlighting the great potential of these devices in optoelectronic applications. The single-walled carbon nanotube film was obtained by devising a very simple, inexpensive, scalable, and fast method that allows to modulate and tune the optical and electrical properties of the device.

References

1. Poudel Y.R., Li W. Synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes filled with foreign materials: *A Review. Mater.Today Phys.* 2018; (7): 7–34
2. Komissarov, I., Shaman, Y., Fedotova, J., Shulitski, B., Zavadsky, S., Kasiuk, et al. Structural and magnetic investigation of single wall carbon nanotube films with iron based nanoparticles inclusions synthesized by CVD technique from ferrocene/ethanol solution. *Physica Status Solidi C* 2013; 10(7): 1176-1179.
3. An Y., Behnam A., Pop E., Bosman G., Ural A. Forward-bias diode parameters, electronic noise, and photoresponse of graphene/silicon Schottky junctions with an interfacial native oxide layer. *Journal of Applied Physics* 2015; 118(11): 114307.

FORMATION AND PROPERTIES OF ISLAND ALUMINUM-IRON ALLOY NANOMETER FILMS AT ION-ASSISTED DEPOSITION ON GLASS

I.I. Tashlykova-Bushkevich[1)], I.A. Stoliar[2)], A.U. Bobryk[1)]
[1)]*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,*
6 P. Brovki Str., 220013 Minsk, Belarus, iya.itb@bsuir.by, fingerloom2004@gmail.com
[2)]*Belarusian State University,*
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, uyluana@gmail.com

In this work the morphology, topography and wetting of nanometer films of lightly doped Al–1.5 at. % Fe alloy depending on the mode of deposition on glass substrates using a resonant ion source of vacuum electric arc plasma were studied. The coating deposition rate was 0.1-0.2 nm/min. Analysis of film growth and nanoscale irregularities on the surface of films were carried out using scanning probe microscopy. Using sessile drop method, the measurements of contact angles of the films were carried out. Quantitative relations correlating the surface microgeometry of Al-Fe alloy films to conditions of passive (U=0) and ion-assisted (U=3.0 kV) deposition modes have been established. The detected patterns of the evolution of submicron cone-like film morphology during ion-assisted deposition allowed us to determine that the wetting of films with distilled water has a heterogeneous character and is described by the Cassi-Baxter model.

Keywords: ion-assisted deposition; scanning probe microscopy; wettability; Al–Fe alloys.

Introduction

Practical and scientific attention to the synthesis of optical metal films on dielectric substrates using ion-beam coating deposition methods is caused by the prospects of their use in modern electronics and solar photovoltaic devices [1]. To modify the characteristics and control the properties of thin metallic coatings it is necessary to understand the impact of deposition conditions on the surface structure and properties of the coating/substrate system. Therefore, the purpose of this work is to perform profile and topographic analysis of island aluminum-iron alloy nanometer films on glass substrates prepared using a resonant ion source of vacuum electric arc plasma. In combination with scanning probe microscopy (SPM) data of the equilibrium contact angle (ECA) of the surface of the films with distilled water were used to estimate the surface conditions of the coating/substrate system.

Materials and research methods

The metallic coating (Al–1.5 at. % Fe alloy) was deposited on glass substrates using a vacuum resonant plasma-arc source (vacuum 10^{-2} Pa) [2] that simultaneously generated a neutral atom flow and an ion flow of the deposited alloy in two modes. In the absence of accelerating potential (passive deposition mode) coating deposition time was 3 and 6 h, and with accelerating voltage U=3 kV (ion-assisted deposition mode) - 6 and 10 h. The coating deposition rate was ~0.1-0.2 nm/min. In a number of papers, the mechanisms of defect formation during bombardment of solids by ions are discussed based on ideas about atomic collision cascades. The cascade development time is ~ 10^{-13} – 10^{-12} s. According to some evaluations [3] average kinetic energy of atoms in the cascade is equivalent to dynamic temperature ~10^4 K and taking into account cooling time (10^{-11} s), the rate of "crystallization" (cooling of atomic collision cascades) was 10^{12}-10^{13} K/s.

The morphology and topography, including roughness, of the surface of nanometer film nanostructures were studied by the SPM method on the NT-206 atomic force microscope with CSC-38 probes in contact mode in air. The roughness parameters of ISO standards together with dimensionless complexes (the ratio of step parameters of the profile $\psi = S/S_m$ and the research hybrid factor $k = R_{10z}/S$ [4]) were applied to describe the nanorelief of the films. The wettability of the surface of the Al-

Fe/glass system was measured by the sessile drop method. The measurement error of ECA θ did not exceed 5%.

Results and their discussion

The SPM study of thin film nanostructures of Al-Fe/glass system showed the formation of submicron cone-like morphology. By changing the alloy application conditions (deposition time and mode), films of various thicknesses with different values of roughness and ECA were obtained. The results of analytical analysis of the data obtained by SPM are given in the Table 1. It was obtained that in the mode of passive deposition of a neutral flow of metal atoms generated by an ion source without turning on the accelerating voltage on the target holder, the arithmetic average rough-ness remains practically unchanged, being on average about 22 nm, which is 129 times higher than R_a of a glass substrate. Because of changing the deposition mode when metal alloy films are deposited on glass under an accelerating potential of 3.0 kV on the target, an increase in the R_a is observed, reaching 38.52 nm after 10 h of deposition under ion assisted conditions.

The resulting distribution roughness histograms of Al–Fe alloy films have a distinct maximum and are close to the Gaussian distribution. Analysis of histograms using asymmetry and peakedness parameters allows us to evaluate how accurately the experimental histograms of glass substrate and films are approximated by the probability density function $f(z)$ of the normal distribution. An example of the smallest deviation of the height distribution of the sample surface topography from the normal one (R_{sk} =0, R_{ku}=3) is glass, see Table 1. At the same time, asymmetry of film histograms is observed in the region of positive z values (R_{sk} =2.07–4.05), which indicates a greater number of local maximums relative to the midline of the surface profile as compared to the Gaussian distribution. It should also be noted that with increasing R_{sk} parameter R_{ku} grows. The nanometer film formed after passive deposition for 6 h is characterized by

Table 1. Parameters of morphology and roughness of glass substrate and films of Al-1.5 at.% Fe alloy deposited on glass

Parameters	Specimen				
	Glass	Al–Fe			
		U=0		U=3.0 kV	
t, h	–	3.0	6.0	6.0	10.0
R_a, nm	0.17	22.87	21.11	23.42	38.52
R_q, nm	0.22	37.70	40.92	36.98	58.33
R_q/R_a	1.29	1.65	1.94	1.58	1.51
R_{sk}	-0.40	2.66	4.05	2.27	2.07
R_{ku}	4.03	17.13	30.69	12.28	11.45

the highest kurtosis (R_{ku}=30.69).

Values of the boundary contact angle of wetting with distilled water of the surface of films formed during ion-assisted deposition reach 80° and higher in contrast to films deposited at U=0, for which θ≈52°, see Table 2. In spite of the fact that deposition of Al–Fe alloy films regardless of the formation conditions reduces the degree of hydrophilicity of the glass substrate surface (θ= 22°), it was found that in case of U=3 kV with deposition time of 6 h the ECA value jumps by 52% to 78.2° compared to passive deposition without irradiation, although the film roughness increase is insignificant (11%).

Table 2. Morphological parametric complexes and wettability of glass substrate and films of Al-1.5 at.% Fe alloy deposited on glass

Specimen	t, h	U, kV	ψ	k, 10^{-2}	θ, °
Glass	–	–	1.23	0.04	22.0
Al–Fe	3.0	–	1.13	2.90	51.90
	6.0	–	1.26	6.10	51.60
	6.0	3.0	3.13	1.20	78.20
	10.0	3.0	1.33	3.20	81.90

Based on these results, it can be assumed that using only amplitude parameters is not sufficient to describe the aperiodicity of the nanostructure elements of the thin films. The correlation between R_a and R_q parameters is such that the coefficient of proportionality varies in the range of 1,7–1,9 times for films deposited under passive deposition conditions, decreasing to values of 1.5–1.6 times after ion-assisted deposition, see Table

1. As a result, for this group of specimens for a selection of n=4 it was obtained that the selection regression coefficient is equal to 1.25, and the type of the selection linear regression equation R_q = 1.25R_a + 10.27 (Pearson's correlation coefficient r = 0.96) differs from the known equation for the Gaussian random surface by the presence of a free term. Comparison of the values of the parameter ψ for the surfaces deposited at U=0 and 3.0 kV shows that the values measured for the films match quite well, being in the range 1.26–1.33, and are close to the value ψ=1.23 of the glass substrate, except for the films deposited for 3 h (U=0) and 6 h (U=3.0 kV), see Table 2. The hybrid parameter k of films changes non-monotonically with the growth of their roughness. As the duration of the deposition process, and hence the film thickness, increases, the value of k increases. At the same time, the value of k decreases when an accelerating potential is applied. While the maximum value of k=6.10·10^{-2} corresponds to the case of film deposition for 6 h at U=0, in the mode of ion-assisted alloy deposition the obtained thin film coating is characterized by the minimum value of k=1.20 (t=6 h at U=3.0 kV). The increase in values of both parameters R_a and k for the film deposited for 10 h at U=3.0 kV, apparently, is connected with formation of microdrop fraction of the deposited alloy. It is known that the size of the drops and their concentration significantly affect the roughness of the coating.

The nature of the ECA dependence on R_a indicates a metastable heterogeneous mode of wetting of Al–Fe alloy films by water and is described by the Cassi–Baxter model [5]. Apparently, this explains the nonlinear relation between the amplitude of surface irregularities and the degree of its wettability, since water does not fill all the cavities of the nanorelief due to the presence of air in the recesses. At the same time, the regularities of changes in the topography of the coatings detected during passive deposition (see the change in the ψ and k parameters in the Table 2), indicate that the island films are at different growth stages depending on the time of deposition. The combination of island and layer-by-layer film growth mechanisms at t=6 h (U=0) results in a slower growth of islet height than the increase in longitudinal size.

Conclusion

Evolution of submicron cone-shaped morphology of island Al–Fe alloy nanometer films deposited on glass was studied by SPM and sessile drop method. The average roughness of Al–Fe alloy films varies in the range from 21 to 39 nm. In comparison with passive deposition without irradiation, the formation of films with a developed surface topography was found in all cases of ion-assisted deposition. With increasing film thickness, the degree of relief heterogeneity decreases with a decrease in the proportion of abnormal protrusions on the surface. The growth of roughness leads to deterioration of film wettability, which is well described by the heterogeneous nature of film wettability by water. The regularities of structure formation of iron-doped aluminum films discovered in this work can be used to control the properties of nanometer metallic film structures, particularly to predict their wettability.

References

1. Mozetič M., Vesel A., Primc G., Bauer J., Eder A., Schmid G. et al. Recent developments in surface science and engineering, thin films, nanoscience, biomaterials, plasma science, and vacuum technology. *Thin Solid Films* 2018; 660: 120-160.
2. Tashlykov I.S., Belyj I.M. Coating methods: patent BY 2324; 1999; (1): 30. (in Russian).
3. Kinchin G.K., Piz R.S. Smeshhenie atomov v tverdykh telakh pod dejstviem izlucheniya. *Uspekhi fizicheskikh nauk* 1956; 60(4): 590-615. (in Russian).
4. Tashlykova-Bushkevich I.I., Stoliar I.A. Surface nanorelief of thin films of Al–Mn and Al–Ni alloys in the case of ion-assisted deposition on glass. Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques 2023; 17: 338–351.
5. Huang, F., Motealleh, B., Wang, D., Cornelius C.J. Tailoring intrinsic hydrophobicity and surface energy on rough surface via low-T Cassie–Wenzel wetting transition method. *AIChE Journal* 2023; 69: e17908.

ФОРМИРОВАНИЕ ГИДРОФОБНОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА

А.В. Аксючиц, О.М. Чернаусик
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки 6, Минск 220013, Беларусь,
a.aksiuchyts@bsuir.by, o.chernausik@bsuir.by

Разработана технология создания покрытия, обладающего выраженными гидрофобными свойствами. Разработаны основные этапы технологии формирования таких покрытий. Проведено тестирование гидрофобных свойств покрытий на основе исследований статического краевого углу смачивания его водой. Получены стеклянные подложки с гидрофобным покрытием, имеющим значения краевого угла смачивания свыше 110°.

Ключевые слова: атмосферная плазма; гидрофобное покрытие; краевой угол смачиваемости.

FORMATION OF A HYDROPHOBIC COATING ON THE SURFACE OF GLASS

Aleksandr Aksiuchyts, Olga Chernausik
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
6 Brovki Str., 220013 Minsk, Belarus,
a.aksiuchyts@bsuir.by, o.chernausik@bsuir.by

The sequence of operations of the technological process of creating a coating, which includes three stages, has been developed. First stage: cleaning and activation of the glass surface in the plasma of a dielectric barrier discharge at atmospheric pressure, which made it possible to reduce the contact angle by 4 times to ensure better adhesion of the polymer molecules of the hydrophobic agent to the surface. The second stage: applying a hydrophobic material by centrifugation. The third stage: thermal stabilization using a heater with IR lamps, which makes it possible to increase the contact angles of wettability by 15° and the lifetime of the coating by 2 times. The hydrophobic properties of the coating were tested by the static wetting angle of the coating with water.

Keywords: atmospheric plasma; hydrophobic coating; contact angle of wettability.

Введение

В настоящее время актуальной задачей является создание различных видов солнечных элементов. Для повышения срока их службы и эффективности работы предложено создавать на них покрытия, имеющие способность к самоочистке для применения в видимом диапазоне спектра электромагнитных волн. Такие покрытия должны обладать выраженными гидрофобными свойствами [1-3].

Гидрофобными являются покрытия, у которых краевые углы смачиваемости составляют 90-150°[1].

Методы проведения исследований

Для формирования покрытий создан экспериментальный стенд, который включает в себя газовую систему, разрядную систему, систему питания, а также систему подачи прекурсора.

Очистка и активация поверхности производилась методом обработки в плазме диэлектрического барьерного разряда. В качестве плазмообразующего газа использовался аргон высокой чистоты с расходом от 1 до 5 л/мин. Аргон прокачивался через гибкую трубку и подавался в разрядную систему для генерации коаксиального диэлектрического барьерного разряда. Газ, проходя разрядную зону, формирует плазменный факел, который и взаимодействует с поверхностью обрабатываемой подложки. Размеры зоны обработки определяются геометрическими параметрами плазменного факела. Диаметр

обработки при расстоянии до подложки более 20 мм, составляет 10 мм.

После обработки образца в плазме атмосферного разряда стеклянная подложка помещается на центрифугу для равномерного распределения гидрофобного агента тонким слоем на поверхности. Во время проведения эксперимента скорость вращения составляла 500-3000 об/мин. При достижении необходимого значения скорости вращения происходит дозированное попадание гидрофобного агента на поверхность подложки. Благодаря центробежной силе при вращении агент распределяется по образцу тонким равномерным слоем.

По окончании этапа нанесения гидрофобного слоя методом центрифугирования для стабилизации и улучшения его свойств проводился отжиг с помощью инфракрасных ламп.

Гидрофобные свойства покрытия тестировались по статическому краевому углу смачивания водой. Для оценки величины смачиваемости поверхности стекла был выбран метод лежащей капли. Для определения статического краевого угла смачивания покрытия водой на поверхность наносили каплю дистиллированной воды объемом порядка 2.5 мкл с помощью специального шприца-дозатора. Затем производилась ее фотофиксация в режиме микросъемки на цифровом фотоаппарате. Определение краевого угла смачивания поверхности водой осуществлялось методом его измерения на сделанной фотографии с помощью программы AutoCAD 2020. При тестировании гидрофобных свойств каждого образца осуществляли 3–5 измерений угла смачивания в разных точках, после чего определяли среднее значение краевого угла смачивания, по которому делали вывод о гидрофобности покрытия.

Результаты и их обсуждение

Для исследования влияния времени обработки на адгезионные свойства стекла время обработки увеличивалось до 1 мин. с шагом 5 секунд. Полученная зависимость представлена на рис.1.

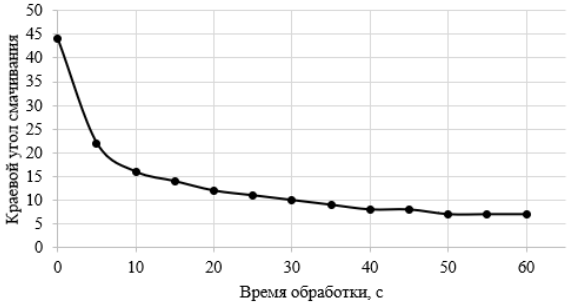


Рис. 1. Зависимость краевого угла смачивания поверхности стекла от времени обработки

Основной эффект от обработки стекла достигается за первые 10 с, краевой угол смачивания уменьшается почти в 3 раза. В первые секунды обработки происходит эффективное удаление загрязнений и очистка на атомарном уровне. При дальнейшей обработке поверхность активируется, вследствие чего адгезия заметно улучшается. Наиболее эффективное время обработки стекла составляет 40-50 с.

Проведены исследования по определению времени сохранения эффекта обработки с приданием гидрофильных свойств поверхности образцов из стекла. Для этого образцы были обработаны в факеле атмосферной плазмы и помещены в чашки Петри. Через каждые 12 ч проводились измерения краевого угла смачивания. В результате исследования сделан вывод о восстановлении обработанной поверхности стеклянной подложки до исходного состояния по гидрофильным/ гидрофобным свойствам через четверо суток.

Формирование гидрофобного покрытия на поверхности стеклянных подложек, предварительно обработанных в атмосферной плазме, производили с помощью центрифуги при следующих параметрах: время обработки 45 с, расстоянии от трубки 1.5 см, расходе газа 210 л/ч. Скорость центрифуги варьировалась в диапазоне от 500-3000 об/мин.

Объем гидрофобизирующего материала подбирался экспериментально, исходя из условия обеспечения равномерного покрытия всей поверхности стеклянной

подложки при минимальном расходе материала. Зависимость угла смачивания от скорости вращения центрифуги представлена на рис. 2.

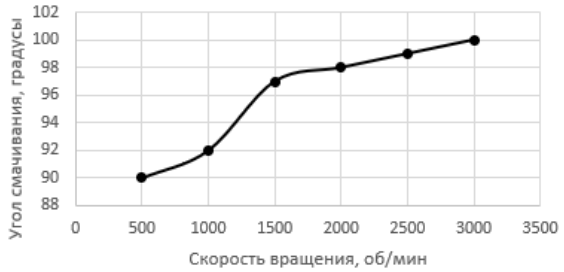


Рис. 2. Зависимость угла смачивания от скорости вращения центрифуги

При скоростях 300-500 об/мин слой гидрофобизирующего агента остается значительным, а рельеф развитым. Благодаря дальнейшему увеличению скорости вращения в пределах от 1000 до 1500 об/мин происходит уменьшение толщины гидрофибизирующего слоя, что значительно увеличивает краевой угол смачивания. Происходит выход на оптимальный режим работы и последующее повышение скорости вращения не вносит весомый вклад в повышение гидрофобных свойств покрытия.

Процесс термической стабилизации проводился при температуре 180°С. После проведения операции термической стабилизации нанесенного гидрофобного агента наблюдалось незначительное повышение шероховатости поверхности, что вероятно связано с преимущественной вертикальной ориентацией молекул гидрофобного агента. Для исследованных образцов замечено небольшое повышение угла смачиваемости поверхности. Зависимость угла смачивания от времени термической стабилизации представлена на рис. 3.

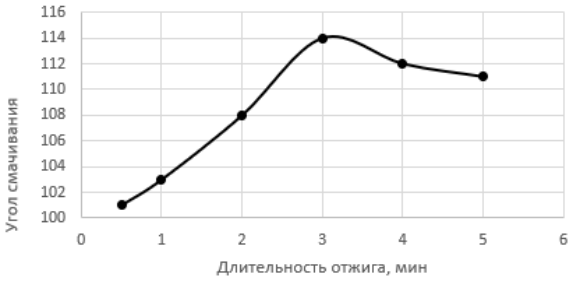


Рис. 3. Зависимость угла смачивания от времени термической стабилизации

Термическая стабилизация позволила увеличить краевые углы смачиваемости на 15° и время жизни покрытия в 2 раза.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что для создания качественного гидрофобного покрытия необходима реализация технологии на основе трех операций: подготовка поверхности стекла, нанесение материала с гидрофобными свойствами и последующая его стабилизация. С помощью такой технологии были получены стеклянные подложки с гидрофобным покрытием, имеющим значения краевого угла смачивания 110-115°.

Библиографические ссылки

1.Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение. *Успехи химии* 2008; 77(7): 619-638.
2.Савич В.А., Ясюнас А.А., Жавнерко Г.К. Формирование защитных покрытий с гидрофобными свойствами. *Физика конденсированного состояния: материалы XXII междунар. науч.-практ. конф. аспирантов, магистрантов и студентов*, 2014. 178-181.
3.Quéré D. Surface chemistry: Fakir droplets / David Quéré. *Nature Materials* 2002; 1(1): 14-15.

МОДИФИКАЦИЯ ФОЛИЕВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЕЁ СИГНАЛА ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ НА СЕРЕБРЯНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ

И.И. Ащеулов[1)], Б.В. Ронишенко[2)], С.Н. Терехов[1)]
[1)]*Институт физики НАН Беларуси, пр. Независимости 68-2, Минск 220072, Беларусь, ioann.ascheulov@gmail.com, s.terekhov@ifanbel.bas-net.by*
[2)]*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова 13, Минск 220072, Беларусь, ranishenka@gmail.com*

С целью улучшения сигнала гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) фолиевой кислоты, а также демонстрации важности зарядовых эффектов при работе с ГКР-субстратами на основе серебра, проведена ковалентная модификация фолиевой кислоты одной и двумя четвертичными аминогруппами. В качестве ГКР-субстратов использовали стеклянные подложки с наночастицами серебра, нанесёнными методом адсорбционной иммобилизации. Спектры ГКР производных фолиевой кислоты, содержащих положительно заряженные группы показали в разы большую интенсивность сигнала. При этом, дополнительная обработка образцов цитратом натрия позволила интенсифицировать эффект электростатического взаимодействия и получить увеличение сигнала ГКР в 4,3 и 9,5 раз для соответственно моно- и двухзамещенной фолиевой кислоты относительно исходной немодифицированной при тех же условиях.

Ключевые слова: фолиевая кислота; гигантское комбинационное рассеяние; электростатическое взаимодействие; наночастицы серебра; карбодиимидная конденсация; адсорбционная иммобилизация; четвертичные аминогруппы.

FOLIC ACID MODIFICATION TO INCREASE ITS SURFACE ENHANCED RAMAN SCATTERING SIGNAL ON SILVER NANOSTRUCTURES

Ioann Ascheulov[1)], Bahdan Ranishenka[2)], Sergei Terekhov[1)]
[1)]*B.I. Stepanov Institute of Physics NAS Belarus, 68-2 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus, ioann.ascheulov@gmail.com, s.terekhov@ifanbel.bas-net.by*
[2)]*Institute of Physical Organic Chemistry NAS Belarus, 13 Surganov Str., 220072 Minsk, Belarus, ranishenka@gmail.com*

Covalent modification of folic acid with one and two quaternary amino groups have been carried out to improve surface enhanced raman scattering (SERS) signal as well as to demonstrate the importance of charge effects when working with silver based SERS substrates. Glass substrates with silver nanoparticles deposited by adsorption immobilization were used as SERS substrates. The SERS spectra of the folic acid derivatives containing positively charged groups showed a significantly higher signal intensity. Additional sodium citrate treatment of the samples made it possible to intensify the effect of electrostatic interaction and obtain an increase in the SERS signal by 4.3 and 9.5 times for mono- and disubstituted folic acid, respectively, relative to the original unmodified one under the same conditions.

Keywords: folic acid; surface enhanced Raman scattering; electrostatic interaction; silver nanoparticles; carbodiimide condensation; adsorption immobilization; quaternary amino groups.

Введение

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР), на данный момент, является одним из наиболее популярных направлений исследования благодаря широким перспективам её практического применения для анализа, в первую очередь, различных органических веществ за счёт высокой чувствительности, специфичности и потенциальной простоты использования. Вместе с тем, сам эффект ГКР связан с множеством физико-

химических процессов, которые требуют глубокого понимания и исследования для успешного использования метода на практике [1]. В частности, серебряные плазмонные поверхности дают наибольшее усиление сигнала КР [1, 2], но из-за большей химической активности и более сложных поверхностных эффектов применяются намного реже, чем аналогичные золотые субстраты [1]. Ранее опубликованные нами исследования указывают на наличие заряда на поверхности серебра в водной среде, который играет важную роль в адсорбции аналита, что позволило предложить инверсию заряда молекул аналита для улучшения его сигнала ГКР [3].

Важной областью практического применения ГКР является анализ биомолекул. Фолиевая кислота играет важную роль в организме человека и является компонентом многих биохимических процессов, что делает необходимым её детектирование [4-6]. Вместе с тем, молекула фолиевой кислоты имеет в водном растворе отрицательный заряд и содержит две карбоксильные группы, удобные для химической модификации.

Методика эксперимента

Образцы ГКР активных субстратов получали методом адсорбционной иммобилизации по описанной ранее методике [3].

Ковалентную модификацию фолиевой кислоты четвертичными аминогруппами осуществляли путём карбодиимидной конденсации с амином (хлорид (3-аминопропил)триметиламмония). Отдельно синтезировали продукт модификации одной (смесь изомеров) и двух карбоксильных групп фолиевой кислоты.

Для нанесения на подложку использовали растворы аналитов с концентрацией 1 мкМ. Аналит наносили капельным методом (50 мкл на подложку 8мм×8мм). Цитрат натрия (0,5 мМ) наносили аналогично поверх высушенного аналита.

Измерения ГКР проводились с помощью рамановского микроскопа «NanoFlex» (Solar LS, Беларусь). Источником возбуждения был аргоновый ионный лазер на 488.0 нм (Melles Griot, США). Возбуждение и измерение комбинационного рассеяния осуществляли с помощью 100×объектива и ПЗС-камеры «Newton 970 EMCCD DU970PBV» (Andor Technology Ltd, Великобритания).

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены ГКР-спектры фолиевой кислоты, а также продуктов её модификации одной и двумя четвертичными аминогруппами. Спектр фолиевой кислоты соответствует ранее опубликованным литературным данным [6] и мало отличается от спектров её производных. Сравнение спектров ГКР по интенсивности сигнала демонстрирует, что фолиевая кислота с одной четвертичной аминогруппой даёт примерно в 2 раза более интенсивный сигнал (по полосе 1495 $см^{-1}$), в то время как фолиевая кислота с двумя четвертичными аминогруппами даёт примерно в 1.5 раза лучший сигнал. Такое наблюдение лишь частично согласуется нашими предположениями, поскольку введение большего положительного заряда должно было приводить к еще большему усилению сигнала ГКР для двухзарядной фолиевой кислоты.

Для создания большего отрицательного заряда на поверхности серебра на образцы с нанесёнными аналитами дополнительно наносили раствор цитрата натрия (рисунок 2). Такая обработка образцов мало повлияла на интенсивность спектров обычной фолиевой кислоты и её монозамещенного производного. Вместе с тем наблюдалось сильное (в 4.5 раза) увеличение интенсивности сигнала двухзамещенной фолиевой кислоты.

На графиках, представленных на рисунке 2, интенсивность сигнала ГКР повышается с увеличением положительного заряда аналитов. При этом, интенсивности сигналов соотносятся как 1:4.3:9.5, что демонстрирует сильное влияние зарядового эффекта.

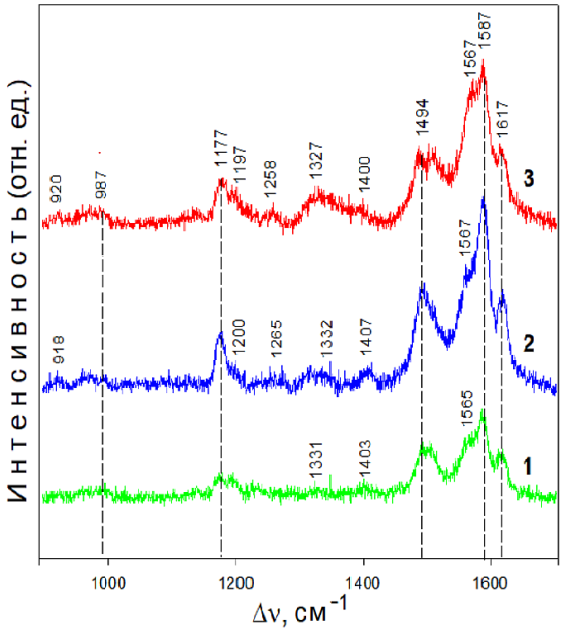


Рис. 1. Спектры ГКР фолиевой кислоты и её производных: 1 – фолиевая кислота; 2 – фолиевая кислота, содержащая одну четвертичную аминогруппу; 3 – фолиевая кислота, содержащая две четвертичных аминогруппы

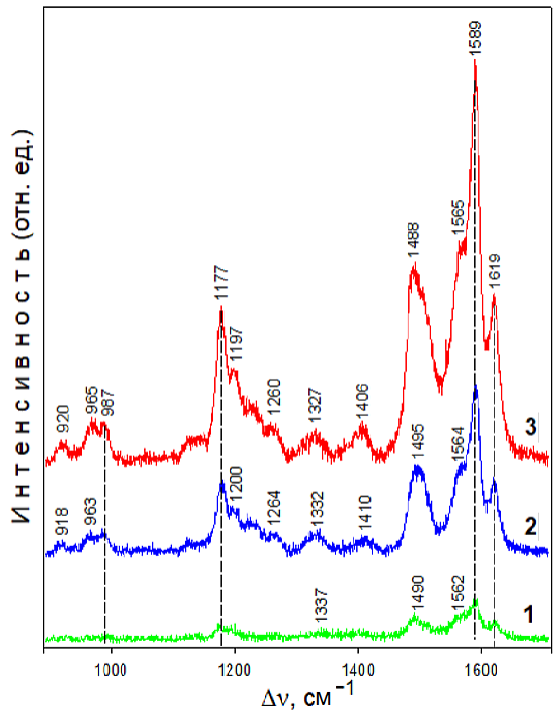


Рис. 2. Спектры ГКР фолиевой кислоты и её производных после дополнительного нанесения цитрата натрия на подложки: 1 – фолиевая кислота; 2 – фолиевая кислота, содержащая одну четвертичную аминогруппу; 3 – фолиевая кислота, содержащая две четвертичных аминогруппы

Заключение

Введение четвертичных аминогрупп в структуру фолиевой кислоты позволяет улучшить её сигнал ГКР на серебряных субстратах. Эффект увеличения заряда лучше проявляется после дополнительного нанесения раствора цитрата натрия на подложку с высушенным аналитом. Таким образом, удалось достигнуть увеличения ГКР-сигнала двухзамещенной четвертичными аминогруппами фолиевой кислоты примерно на порядок по отношению к немодифицированной. Роль цитратной обработки подложек в интенсификации зарядовых эффектов остаётся до конца неясной и требует дальнейшего исследования.

Работа выполнена в рамках договора с БРФФИ Ф22УЗБ-012.

Библиографические ссылки

1. Langer J., Jimenez de Aberasturi D., Aizpurua J., Alvarez-Puebla R. A., Auguié B., Baumberg J. J. et al. Present and future of surface-enhanced Raman scattering. *ACS nano* 2019; 14(1): 28-117.
2. Xu W., Ling X., Xiao J., Dresselhaus M. S., Kong J., Xu H. et al. Surface enhanced Raman spectroscopy on a flat graphene surface *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2012; 109: 9281–9286.
3. Ranishenka B.V., Panarin A.Y., Chelnokova I.A., Terekhov S.N., Mojzes P., Shmanai V.V. Modification of a SERS-active Ag surface to promote adsorption of charged analytes: effect of Cu^{2+} ions. *Beilstein J Nanotechnol* 2021; 12: 902-912
4. Batra B., Narwal V., Kalra V., Sharma M., Rana J. S. Folic acid biosensors: A review. *Process Biochemistry* 2020; 92: 343-354.
5. Boca-Farcau S., Potara M., Simon T., Juhem A., Baldeck P., Astilean S. Folic acid-conjugated, SERS-labeled silver nanotriangles for multimodal detection and targeted photothermal treatment on human ovarian cancer cells. *Molecular pharmaceutics* 2014; 11(2): 391-399.
6. Cheuquepan Valenzuela W., Hernández Muñoz S., Pérez Estébanez M., Romay L., Heras Vidaurre A., Colina Santamaría Á. Electrochemical generation of surface enhanced Raman scattering substrates for the determination of folic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2021; 896: 115288.

СТРУКТУРНЫЕ, МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК TiO_2 С ИМПЛАНТИРОВАННОЙ ПРИМЕСЬЮ КОБАЛЬТА

В.В. Базаров[1)], Е.М. Бегишев[1)], В.Ф. Валеев[1)], И.Р. Вахитов[1), 2)], А.И. Гумаров[1), 2)], А.Л. Зиннатуллин[1), 2)], А.З. Киямов[2)], В.И. Нуждин[1)], Р.И. Хайбуллин[1), 2)]
[1)]*Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, ФИЦ "Казанский научный центр РАН", ул. Сибирский Тракт 10/7, Казань 420029, Россия*
[2)]*Институт физики Казанского федерального университета, ул. Кремлевская 18, Казань 420008, Россия*
vbazarov1@gmail.com, begishev.evg@gmail.com, valeev@kfti.knc.ru, ujay@mail.ru, amir@gumarov.ru, almaz.zinnatullin@gmail.com, Airatphd@gmail.com, nuzhdin@kfti.knc.ru, rikkfti@mail.ru

Тонкие толщиной 150 нм эпитаксиальные плёнки TiO_2 со структурой рутила на монокристаллических подложках R-cut корунда (Al_2O_3) были получены методом реакционного магнетронного напыления с последующим высокотемпературным отжигом на воздухе. Показано, что имплантация ионов Co^+ с энергией 40 кэВ и высокой дозой $1.25 \cdot 10^{17}$ ион/см^2 в нагретую до 900 К плёнку TiO_2 индуцирует в ней ферромагне-тизм при комнатных и выше температурах. Согласно анализу данных рентгеновской дифракции и рентге-новской фотоэлектронной спектроскопии наблюдаемый ферромагнетизм обусловлен формированием в имплантированной пленке TiO_2 твердого раствора двухвалентных ионов кобальта.

Ключевые слова: ионная имплантация; диоксид титана; магниторазбавленные оксидные полупроводники; кислородные вакансии; энергонезависимая память.

THE MICROSTRUCTURE, MAGNETIC AND ELETRIC PROPERTIES OF EPITAXIAL TiO_2 FILMS IMPLATED WITH COBALT IONS

Valery Bazarov[1)], Evgeniy Begishev[1)], Valery Valeev[1)], Iskander Vakhitov[1), 2)], Amir Gumarov[1), 2)], Almaz Zinnatullin[1), 2)], Airat Kiiamov[2)], Vladimir Nuzhdin[2)], Rustam Khaibullin[1), 2)]
[1)]*Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of RAS, 10/7 Sibirsky Tract, 420029 Kazan, Russia, vbazarov1@gmail.com, begishev.evg@gmail.com,*
[2)]*Institute of Physics, Kazan Federal University, 18 Kremlevskaya Str., 420008 Kazan, Russia valeev@kfti.knc.ru, ujay@mail.ru, amir@gumarov.ru, almaz.zinnatullin@gmail.com, Airatphd@gmail.com, nuzhdin@kfti.knc.ru, rikkfti@mail.ru*

A thin TiO_2 films with 150 nm thickness were deposited on a (1-102)-face oriented Al_2O_3 substrate by using the reactive magnetron sputtering. According to X-ray diffraction (XRD), the deposited films consisted of a mixture of two phases: anatase and rutile. After annealing in air at a temperature of 800 C for 60 minutes, the films become single-phase with epitaxial rutile structure. Then 40 keV single-charged ions of cobalt were implanted into an epitaxial TiO_2 films with the dose value of $1.25 \cdot 10^{17}$ ion/cm^2 at ion current density of 2-3 μA/cm^2 and substrate temperature of 900 K. It was found that the high-dose implantation with cobalt ions induces ferromagnetism in the TiO_2 film. The magnetic hysteresis loops are observed at room and more higher temperatures. The coercive field is increasing from 420 Oe up to 620 Oe with temperature decreasing from 300 K to 5 K, respectively. At the same time, the saturation magnetic moment turns out to be practically temperature independent, and ones is equal to ~0.7 μB per Co ion. The analysis of high-resolution XPS spectra unambiguously indicates that the dominant part of the cobalt impurity in the implanted TiO_2 film is in the divalent oxidized state. This means that the observed ferromag-netism is due to the formation of a solid solution of divalent cobalt ions in TiO_2 matrix. Moreover Co-ion implanted TiO_2 films exhibit a semiconductor type of conductivity.

Keywords: ion implantation; titanium dioxide; magnetically dilute oxide semiconductors; oxygen vacancies, non-volatile memory.

Введение

В настоящее время большой интерес вызывают процессы резистивного переключения в оксидных полупроводниках и изоляторах, которые обусловлены диффузией и упорядочением кислородных вакансий в электрическом поле. Особое внимание обращено к диоксиду титана (TiO_2) в связи с изготовлением на его основе пассивного элемента - мемристора в 2008 году [1]. В то же время, в пионерской работе [2] было показано, что легирование данного материала магнитной примесью 3d-элементов приводит к возникновению в нем ферромагнетизма при комнатной температуре. В данном контексте магниторазбавленный TiO_2 имеет перспективы применения как в полупроводниковой спинтронике, так и в области энергонезависимой памяти. В данной работе мы исследуем влияние имплантации ионов кобальта на структуру тонких плёнок TiO_2 и модификацию их магнитных и электрических свойств.

Материалы и методы исследования

Плёнки TiO_2 толщиной 150 нм были получены на корундовой (Al_2O_3) подложке ориентации (1-102) методом реакционного магнетронного распыления титановой мишени. Для обеспечения стехиометрии по кислороду исходно осажденные плёнки TiO_2 были подвергнуты дополнительному отжигу в атмосфере воздуха при T = 800 °C в течение 60 мин.

Однозарядные ионы Co^+ с энергией 40 кэВ была имплантированы в синтезированные плёнки TiO_2 с дозой $1.25 \cdot 10^{17}$ ион/см^2 при повышенной температуре подложки 900 К во время ионного облучения на ионно-лучевом ускорителе *ИЛУ-3*. Плотность ионного тока поддерживалась на уровне 2-3 мкА/см^2.

Коэффициент распыления поверхности пленок TiO_2 (S = 3 атом/ион) во время облучения был определен путем измерения высоты ступеньки между имплантированной и необлученной частью образца. Это позволило рассчитать глубинные профили распределения концентрации примеси кобальта в имплантированной плёнке TiO_2 с учётом распыления поверхности.

Морфология поверхности и элементно-фазовый состав плёнок TiO_2 были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Валентное состояние примеси кобальта на различной глубине залегания было определено путем регистрации спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) высокого разрешения. Магнитные свойства были изучены в интервале температур 5-300 К методами вибрационной магнитометрии на установке PPMS-9 (Quantum Design). Температурные измерения электросопротивления образцов проводились 4-х контактным методом.

Результаты и их обсуждение

Рентгеновская дифрактограмма исходно-осажденной плёнки TiO_2 на подложке Al_2O_3 показана на Рис. 1 (зелёная кривая). Помимо интенсивных рефлексов, соответствующих ориентированной подложке Al_2O_3, наблюдается также ряд более слабых рефлексов, которые относятся к кристаллическим полиморфными фазам диоксида титана: рутил и анатаз. Последующий высокотемпературный отжиг плёнок на воздухе привёл к исчезновению рефлексов от фазы анатаза. На рентгеновской дифрактограмме (красная кривая на рис. 1) наблюдается лишь один рефлекс, соответствующий отражению от плоскостей (101) рутила. Следовательно, после отжига плёнка становится однофазной и ориентированной вдоль [101]-кристаллографического направления структуры рутила. Эпитаксиальный рост отожжённой пленки также подтверждается φ-сканом рефлекса.

Дифрактограмма имплантированной кобальтом плёнки TiO_2 показана на рис. 1 чёрной кривой. Видно, что интенсивность основного рефлекса (101) рутила существенно падает, а также появляются другие рефлексы от структуры рутила. Это

указывает на существенное разупорядочивание кристаллической структуры имплантированной пленки. Заметим, что все наблюдаемы рефлексы рутила сдвинуты в сторону меньших углов по 2θ. По величине сдвига было определено, что параметры кристаллической решетки рутила увеличиваются на ~ 0.5 % по сравнению со структурой исходной плёнки TiO_2. Причиной этого может быть как внедрение примеси кобальта в позиции титана (ионный радиус Co^{2+} больше, чем Ti^{4+}), так и образование большого количества радиационных дефектов, приводящих к «разбуханию» плёнки.

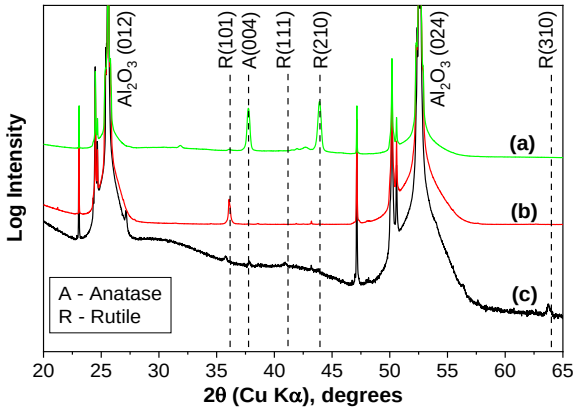


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы тонкой плёнки TiO_2 на подложке Al_2O_3: a – после напыления, b – после отжига в атмосфере воздуха при T = 800 °C в течение 60 минут, c – после имплантации ионами кобальта (E = 40 кэВ, D = $1.25 \cdot 10^{17}$ ион/см^2)

В тоже время анализ спектров РФЭС высокого разрешения однозначно указывает на то, что доминирующая часть примеси кобальта по всей глубине залегания в пленке находиться в двухвалентном окисленном состоянии.

Полевые зависимости магнитного момента тонкой плёнки TiO_2, имплантированной ионами кобальта, измеренные при температурах 5 К и 300 К, показаны на рис. 2. Как хорошо видно, даже при комнатной температуре наблюдается раскрытая петля магнитного гистерезиса, что указывает на ферромагнитные свойства имплантированной плёнки TiO_2. Хотя коэрцитивное поле возрастает с понижением температуры (420 Э при 300 К, и 620 Э при 5 К), приведённый магнитный момент насыщения оказывается практически независящим от температуры (~ 0.7 μ_B/Co ион).

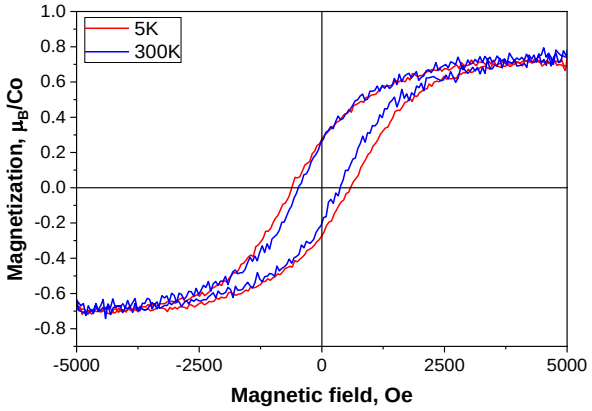


Рис. 2. Кривые магнитного гистерезиса тонкой плёнки TiO_2, имплантированной ионами кобальта (E = 40 кэВ, D = $1.25 \cdot 10^{17}$ ион/см^2), измеренные при температурах 5 К (красная кривая) и 300 К (синяя кривая)

В результате электрических измерений установлено, что пленки TiO_2 с имплантированной примесью кобальта проявляют полупроводниковый тип проводимости.

Заключение

Совокупный анализ результатов проведенных исследований указывает на то, что ферромагнетизм, наведенный в плёнке TiO_2 путем имплантации в её структуру примеси кобальта, обусловлен формированием в ней фазы твердого раствора замещения ионами Co^{2+} «домашних» катионов Ti^{4+}.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-19-007I2, https://rscf.ru/project/22-19-00712).

Библиографические ссылки

1. D. Strukov, G. Snider, D. Stewart, et al. *Nature* 2008; 453: 80-83.
2. Matsumoto Y., Murakami M., Shono T. et al. *Science* 2001; 291: 854.

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК Nb_2O_5

Н.А. Босак[1)], П.В. Шпак[1)], А.Н. Чумаков[1)], Л.В. Баран[2)],
В.В. Малютина-Бронская[3)], В.С. Дробуш[1)], А.С. Кузьмицкая[3)]
[1)]*Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси,*
пр. Независимости 68-2, Минск 220072, Беларусь, n.bosak@ifanbel.bas-net.by
[2)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, baran@bsu.by
[3)]*ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»,*
пр. Независимости 68, Минск 220072, Беларусь, malyutina@oelt.basnet.by

Проведены исследования тонких пленок оксида ниобия Nb_2O_5, осажденных в вакууме (p = 2.2 Па) на кварцевую и кремниевую подложки при многоимпульсном высокочастотном (f ~ 10-12 кГц) лазерном воздействии на керамическую мишень при плотности мощности лазерного излучения q = 81 МВт/см^2. Изучена морфология полученных пленок с помощью атомно-силовой микроскопии, выявлены особенности спектров пропускания, представлены результаты исследования их электрофизических характеристик.

Ключевые слова: высокочастотное лазерное воздействие; пассивный затвор; структура тонких пленок; спектры пропускания и отражения; вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики.

SURFACE MORPHOLOGY, OPTICAL AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF Nb_2O_5 FILMS

N.A. Bosak[1)], P.V. Shpak[1)], A.N. Chumakov[1)], L.V. Baran[2)],
V.V. Malutina-Bronskaya[3)], V.S. Drobush[1)], A.S. Kuzmitskaya[3)]
[1)]*B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,*
68-2 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus, n.bosak@ifanbel.bas-net.by
[2)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, baran@bsu.by*
[3)]*SSPA "Optics, Optoelectronics and Laser Technology",*
68 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus, malyutina@oelt.basnet.by

Studies of thin Nb_2O_5 films was be done and deposited in vacuum (p = 2.2 Pa) on the silicon substrate under multipulse high-frequency (f ~ 10-12 kHz) laser action on a quartz and ceramic target at a laser power density q = 81 MW/cm^2. The morphology of the obtained films was studied using atomic force microscopy, the features of the transmission spectra and the results of the study of their electrophysical characteristics were presented.

Keywords: high-frequency laser effect; passive shutter; the structure of thin films; transmission and reflections spectra, current-voltage and farad-voltage characteristics.

Введение

Наноструктурированные пленки из оксидов металлов широко применяются в микроэлектронике. Пентаоксид ниобия является одним из перспективных оптических материалов благодаря своим свойствам, таким как стабильность на воздухе и в воде, устойчивость к кислотам и основаниям, высокий показатель преломления (n = 2.4 при 550 нм), низкое поглощение и высокая прозрачность в УФ- и видимом диапазоне, а также в ближней ИК-области от 380 нм до 9 мкм [1]. Он широко используется в оптических [2] и солнечных элементах [3], оптических фильтрах, химических датчиках [4]. Поэтому исследования наноструктурированных тонких пленок Nb_2O_5 для возможного применения в фотодетекторных структурах является актуальным [5].

В работе представлены результаты исследования структурных, оптических и электрических свойств тонких пленок оксида ниобия Nb_2O_5, осажденных в вакуу-

ме на кварцевую и кремниевую подложки при многоимпульсном высокочастотном лазерном воздействии [6].

Материалы и методы исследования

Тонкие пленки оксида ниобия Nb_2O_5 осаждались методом высокочастотного лазерного распыления оксидной керамики в вакууме (p = 2.2 Па). Экспериментальная лазерная установка (λ = 1.06 мкм) с регулируемой частотой повторения лазерных импульсов от 5 до 50 кГц содержала: источник лазерного излучения, оптическую систему транспортировки лазерного излучения к распыляемой мишени, вакуумную камеру и измерительно-диагностический модуль. Частота повторения лазерных импульсов изменялась за счет варьирования уровня накачки лазера и оптической плотности затвора из радиационно облученного кристаллического фторида лития LiF с F_2^--центрами окраски; длительность лазерных импульсов на полувысоте составляла $\tau \sim 85$ нс. Осаждение макроскопически однородных тонких пленок достигалось при плотности мощности лазерного излучения q = 81 МВт/см^2 и частоте повторения импульсов $f \sim$ 10-12 кГц.

Морфология поверхности образцов исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47-Pro (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме. Использовались суперострые бесконтактные кремниевые кантилеверы вискерного типа с радиусом кривизны кончика иглы менее 3 нм. Толщина пленки оксида ниобия на кварцевой подложке, измеренная методом АСМ, составила 550 нм, на кремниевой подложке – около 100 нм. Основные параметры шероховатости определялись в пяти разных точках образца при сканировании области размером 20х20 мкм.

Пропускание оптического излучения тонкими пленками в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне спектра измерялось на спектрофотометре Carry 500 Scan. Спектры пропускания в средней инфракрасной области регистрировались с помощью ИК-Фурье-спектрометра NEXUS (Thermo Nicolet) в диапазоне 400-4000см$^{-1}$.

Измерение фотоэлектрических (вольт-амперных характеристик (ВАХ) структур Nb_2O_5/Si проводилось с помощью автоматизированного базового лазерного испытательного комплекса с мультиспектральным источником лазерного излучения (набор лазерных диодов с длинами волн 405, 450, 520, 660, 780, 808, 905, 980 и 1064 нм с общим оптоволоконным выводом и калиброванной мощностью излучения с мощностью излучения порядка 2 мВт. Вольт-фарадные характеристики (ВФХ) были измерены с использованием измерителя иммитанса Е7-20 на частоте сигнала 100 кГц и 1 МГц, в том числе и под воздействием лазерного излучения. Все измерения были выполнены при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что при осаждении на кварцевую подложку формируется однородная гладкая поверхность пленок Nb_2O_5 со средним перепадом высот 10 нм при среднеквадратичной шероховатости 4 нм. На поверхности пленок обнаружены равномерно расположенные частицы плотностью 2 частицы/мкм^2 (рис. 1а, б). Анализ гистограммы распределения поперечных размеров частиц и профиля сечения вдоль выделенной линии показал, что средний латеральный размер частиц составляет 70 нм, высота 20-30 нм.

На рис. 1в, г представлены АСМ-изображения морфологии поверхности пленок Nb_2O_5, осажденных на кремниевую подложку. При осаждении на кремниевую подложку формируется однородная гладкая поверхность пленок со средним перепадом высот 21 нм при среднеквадратичной шероховатости 8 нм. На поверхности пленок обнаружены равномерно расположенные дендриты.

Пропускание лазерно-осажденной пленки оксида ниобия Nb_2O_5 на кремние-

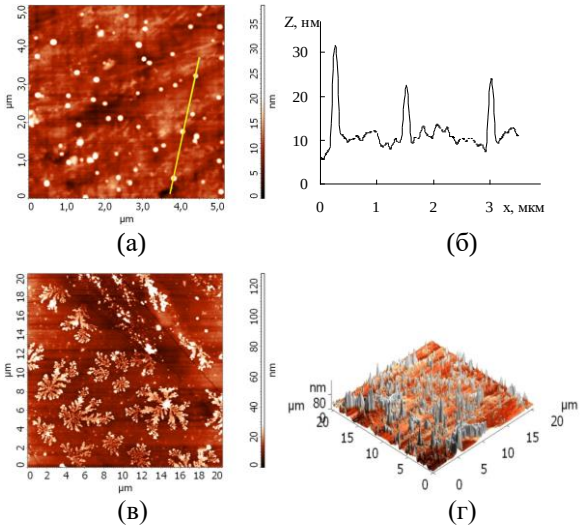


Рис. 1. Морфология поверхности пленки Nb_2O_5 на кварцевой (а, б) и кремниевой (в, г) подложках: а, в –двумерное АСМ-изображение; б – профиль сечения вдоль выделенной линии; г – трехмерное АСМ-изображение

вой подложке в ближней ИК-области спектра (рис. 2, а) резко возрастает от T = 1.4 % на длине волны λ = 997 нм до величины пропускания T = 32 % на длине волны λ = 1200 нм с плавным увеличением до T = 60 % на длине волны λ = 2980 нм. В спектре отражения R пленки оксида ниобия на кремниевой подложке (рис. 2, б) наблюдаются спад от R = 30.4 % на длине волны λ = 192 нм до минимального значения R = 14.4 % на длине волны λ = 368 нм, а также пять максимумов на длинах волн: λ_1 = 288 нм, λ_2 = 330 нм, λ_3 = 407 нм, λ_4 = 560 нм и λ_5 = 902 нм.

На рис. 3 показаны вольт-амперные характеристики (ВАХ) (а) и спектральная чувствительность при напряжении смещения -20 В (б) структуры Nb_2O_5 на кремниевой подложке. Темновая ВАХ имеет практически симметричный вид. При воздействии лазерного излучения в области отрицательных напряжений наблюдается фотоэффект. Фоточувствительность наблюдается к излучению с длинной волны от 450 нм и выше. На зависимостсти чувствительности от длины волны (рис. 3, б) наблюдается три максимума фоточувствительности в УФ-области (450 нм) и ближней ИК-области (808 нм и 1064 нм) порядка 4.5-5 мА/Вт.

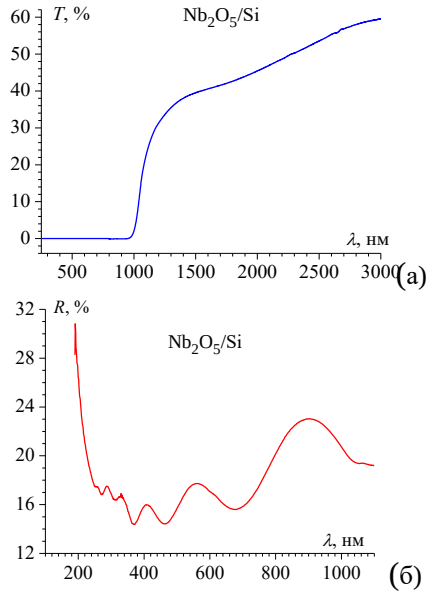


Рис. 2. Спектры пропускания лазерно-осажденной пленки оксида оксида ниобия Nb_2O_5 на кремниевой подложке в видимой и ближней ИК-области (а). Спектры отражения (б) лазерно-осажденной пленки оксида оксида ниобия Nb_2O_5 на кремниевой подложке в видимой и ближней ИК-области

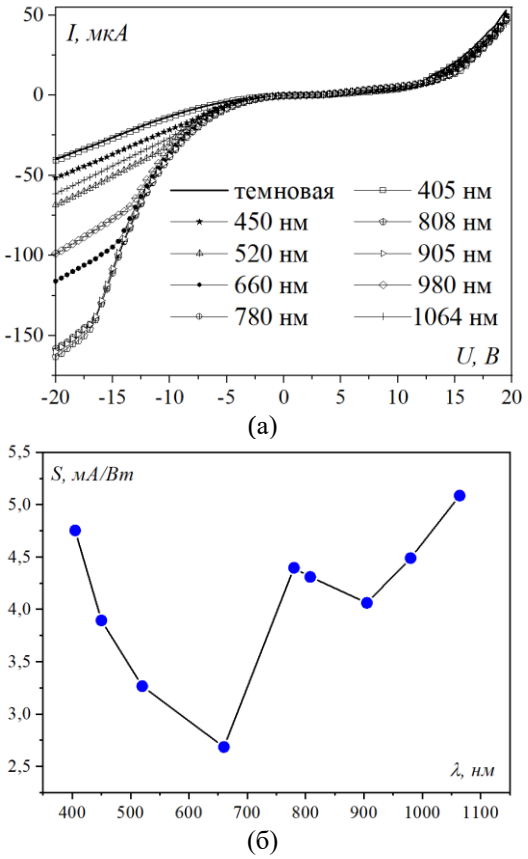


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики (*а*) и спектральная чувствительность (*б*) тонкой пленки оксида ниобия Nb_2O_5 на кремниевой подложке

Измеренные высокочастотные вольт-фарадные характеристики (ВФХ) на частоте сигнала 100 кГц и 1 МГц демонстрировали типичный для МОП-структур вид. На частоте сигнала 100 кГц наблюдается явная зависимость ВФХ от длины волны воздействующего излучения. Наличие гистерезиса на ВФХ и уменьшение его величины с ростом частоты измерительного сигнала может быть связано с присутствием встроенного заряда, вызванного наличием быстрых поверхностных состояний на границе раздела и в окисле. Присутствие максимума в области модуляции емкости ВФХ (частота сигнала 1 МГц) от 0 до 4 В свидетельствует о присутствии промежуточного нестехоометричного оксида кремния. Наличие промежуточного слоя нестехоометричного оксида кремния и поверхностных состояний может обуславливать повышенную фоточувствительность в ИК- области спектра и наличие максимума спектральной чувствительности на длине волны 800 нм.

Заключение

Методом высокочастотного лазерного распыления получены нанокристаллические пленки Nb_2O_5 на кремнии со средним перепадом высот 10 нм при среднеквадратичной шероховатости 4 нм. На поверхности пленок обнаружены равномерно расположенные дендриты. Пропускание лазерно-осажденной пленки оксида ниобия на кремниевой подложке в ближней ИК-области спектра резко возрастает от T = 1.4 % на длине волны λ = 997 нм до величины пропускания T = 32 % на длине волны λ = 1200 нм.

При воздействии лазерного излучения в области отрицательных напряжений наблюдается фотоэффект. Фоточувствительность к излучению с длиной волны от 450 нм и выше наблюдается при напряжении смещения - 20 В и в УФ-области (450 нм) и ближней ИК-области (808 нм и 1064 нм) имеет значение порядка 4.5-5 мА/Вт, что демонстрирует возможность использования полученных структур для фотодетекторов.

Библиографические ссылки

1. Lee C.-C., Tien C.-L., & Hsu J.-C. Internal stress and optical properties of Nb_2O_5 thin films deposited by ion-beam sputtering. *Applied Optics* 2002; 41(10): 2043.
2. Reichmann B., Bard A.J. Electrochromism at Niobium Pentoxide Electrodes in Aqueous and Acetonitrile Solutions. *Journal of the Electrochemical Society* 1980; 127(1): 241.
3. Xia J.B., Masaki N., Jiang K.J., Yanagida S.J. Fabrication and characterization of thin Nb_2O_5 blocking layers for ionic liquid-based dye-sensitized solar cells. *Photochem. and Photobiol. A: Chemistry* 2007; 188(1): 120-127.
4. Mary E Gimon-Kinsel, Kenneth J Balkus. Pulsed laser deposition of mesoporous niobium oxide thin films and application as chemical sensors. *Microporous and Mesoporous Materials* 1999; 28(1): 113-123.
5. Salim E.T., Saimon J.A., Abood M.K., & Fakhri M.A. Effect of silicon substrate type on Nb_2O_5/Si device performance: an answer depends on physical analysis. *Optical and Quantum Electronics* 2020; 52(10): 463.
6. Минько Л.Я., Чумаков А.Н., Босак Н.А. Об эффективном режиме эрозионного приповерхностного плазмообразования в воздухе при импульсно-периодическом лазерном воздействии. *Квантовая электроника* 1990; 17(11): 1480-1484.

ВЛИЯНИЕ ФЕМТОСЕКУНДНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ НА СТРУКТУРУ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ TiN

М.Ю. Газизова[1)], М.В. Жидков[2)], Н.А. Смирнов[3)], С.И. Кудряшов[3)]
[1)]*Белгородский государственный национальный исследовательский университет, ул. Победы 85, Белгород 308015, Россия, smolyakovamarina@mail.ru*
[2)]*ФИЦ ПХФ и МХ РАН, пр. акад. Семенова 1, Черноголовка 142432, Россия, zhidkov@icp.ac.ru*
[3)]*Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр. 53, Москва 119991, Россия, smirnovna@lebedev.ru, kudryashovsi@lebedev.ru*

Исследовано влияние среды обработки (воздух, дистиллированная вода, спирт) при структурировании поверхности нитрида титана лазером фемтосекундной длительности. Формирование периодических поверхностных структур происходит независимо от среды обработки. При этом модификация TiN на воздухе позволяет сформировать тонкий слой оксида титана – рутила, который предположительно способствует дополнительному снижению коэффициента трения. ФЛО способствует улучшению трибологических свойств, несмотря на незначительное снижение адгезионной прочности покрытия.

Ключевые слова: коэффициент трения; адгезия; нитрид титана; структурирование поверхности; фемтосекундный лазер.

EFFECT OF FEMTOSECOND LASER PROCESSING IN VARIOUS MEDIA ON THE STRUCTURE AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF COATING TiN

M. Gazizova[1)], M. Zhidkov[2)], N. Smirnov[3)], S. Kudryashov[3)]
[1)]*Belgorod State National Research University, 85 Pobedy Str., 308034 Belgorod, Russia, smolyakovamarina@bsu.edu.ru*
[2)]*Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry, Russian Academy of Sciences, 1 Academician Semenov Ave., 142432 Chernogolovka, Russia, zhidkov@icp.ac.ru*
[3)]*Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, 53 Leninskiy Ave., 119991 Moscow, Russia, smirnovna@lebedev.ru, kudryashovsi@lebedev.ru*

The effect of various medium (air, distilled water, alcohol) has been studied for a titanium nitride coating surface structured by a femtosecond laser. Femtosecond laser processing both in air and in a liquid (alcohol, water) yields to form multilevel periodic reliefs improving tribological properties despite a slight decrease in the adhesion strength between the coating and the substrate. The reduction in the friction coefficient occurs regardless of the processing medium. The minimum friction coefficient was obtained after processing in air, when a thin of titanium oxide (rutile) layer forms on the periodic surface structures.

Keywords: coefficient of friction; adhesion; titanium nitride; surface structuring; femtosecond laser.

Введение

Структурирование поверхности лазером ультракороткой длительности с целью получения низких/сверхнизких значений коэффициента трения в первую очередь показало себя эффективным подходом для объемных материалов [1]. Следующим этапом развития технологии модификации поверхности лазером стало применение данной методики для обработки покрытий, что позволило с сохранением свойств покрытий (твердости, износостойкости, коррозионной стойкости) придать им целый комплекс новых (гидрофильность/гидрофобность, антифрик-

ционность, повышение адгезионной прочности и др.) [2, 3].

В рамках данной работы были проведены исследования влияния среды обработки (воздух, вода, спирт) при модификации поверхности покрытия нитрида титана фемтосекундным лазером на структуру, фазовый состав, а также трибологические свойства.

Основная часть

С использованием автоматизированной вакуумной ионно-плазменной установки «КВИНТА» методом вакуумно-дугового осаждения с плазменным ассистированием на поверхность технически чистого титана ВТ1-0 наносилось покрытие TiN [4]. Последующее структурирование поверхности TiN проводилось при помощи фемтосекундного лазера с энергией 5,4 мкДж в трех средах: на воздухе, в дистиллированной воде и в этиловом спирте.

Изменение адгезионной прочности до и после фемтосекундной лазерной обработки (ФЛО) контролировалось скретч-методом при помощи установки REVETEST CSM Instruments с возрастающей нагрузкой на индентор от 0,9 Н до 50 Н со скоростью 1 мм/мин и длиной царапины 10 мм. Исследование трибологических свойств проводилось по схеме «пин-диск» в режиме трения со смазкой для режущего инструмента. В качестве контртела был выбран цилиндр диаметром 6 мм из стали 100Cr6. Нагрузка на контртело составляла 1Н, скорость трения 15 см/с и путь 750 м.

ФЛО не зависимо от выбранной среды обработки позволяет сформировать на поверхности покрытия периодические поверхностные структуры. Исследование структурно-фазового состояния показали, что ФЛО не приводит к структурно-фазовым изменениям в объеме покрытия (рис.1 а). Однако, на поверхности образцов, облученных на воздухе, происходит формирование тонкого слоя оксидов титана (рис. 1 б). Стоит отметить, что эти слои, не определяются с помощью рентгеновского фазового анализа (РФА) из-за своей малой толщины. Данные рамановской спектроскопии подтверждают результаты ПЭМ о формировании оксидов на поверхности нитрида титана. Так, на поверхности образца после структурирования на воздухе формируется оксид титана - рутил, а при смене среды обработки на спирт, окисление поверхности не происходит.

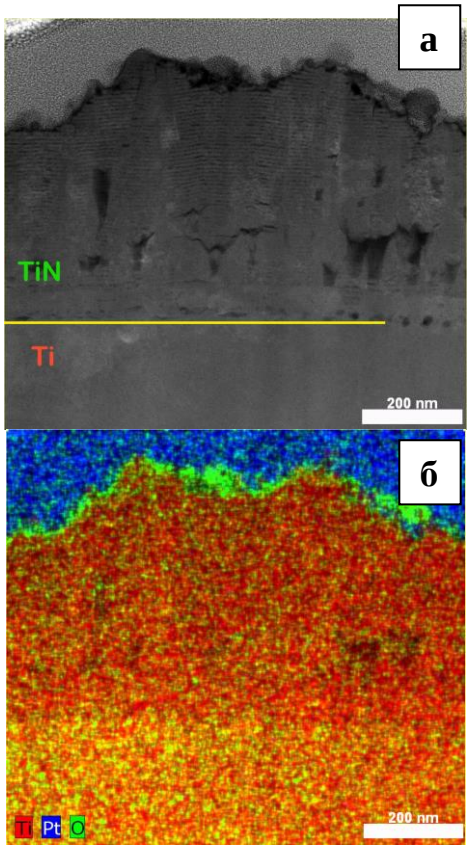


Рис. 1. Микроструктура поперечного сечения покрытия TiN после ФЛО на воздухе: а – изображение ПЭМ; б – карта распределения химических элементов

Адгезионная прочность покрытия после структурирования поверхности показала тенденцию к снижению в сравнении с исходным состоянием TiN. Так, первые трещины для необработанного нитрида титана возникли при 8.8 Н, а полное отслоение покрытия произошло при 16.5 Н. В сравнении с состоянием, обработанным на воздухе, где первые трещины формируются при 4.5 Н, а полное разрушение наступает при 13.3 Н, происходит явное снижение адгезии. Структурирование в спирте и в воде позволяет повысить кри-

тическую нагрузку, при которой происходит разрушение покрытия до 17.7 Н и 14.4 Н, соответственно. Стоит отметить, что несмотря на то, что разрушение покрытия для обработанного в воде состояния происходит при большей нагрузке, чем для исходного, появление первых трещин характеризуется меньшей нагрузкой – 6.0 Н.

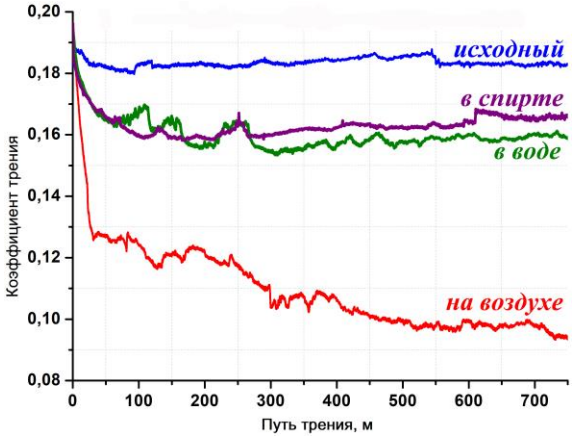


Рис. 2. Зависимость изменения коэффициент трения от пути трения для покрытия TiN после ФЛО в различных средах

Исследования износостойкости показали, что ФЛО позволяет снизить коэффициент трения независимо от среды обработки (рис. 2). Минимальный коэффициент трения 0.09 соответствует режиму модификации на воздухе. Стоит отметить, что зависимость изменения коэффициента трения имела тенденцию к снижению даже по истечению пути трения 1000 м. Этап приработки не был еще пройден и дальнейшее увеличение пути трения, позволило бы получить еще более низкий коэффициент трения. Модификация нитрида титана лазером в воде и в спирте привела к росту коэффициента трения (рис. 2). Износ покрытия не выявлен для всех исследуемых состояний после ФЛО.

Согласно литературным данным, формирование оксидов титана может снизить μ коэффициент трения в соответствии со следующей зависимостью для оксидов и нитридов титана: $\mu(TiO_2) < \mu(Ti_2N) < \mu(TiN) < \mu(Ti)$ [3]. Также J.Bonse с соавторами предположили, что оксиды с нестехиометрическим составом обладают более низким значение коэффициент трения. Выдвинутая теория хорошо описывает полученные в рамках данных исследований результаты, где минимальный коэффициент трения соответствует состоянию с тонким слоем оксидов на поверхности периодических структур.

Заключение

Модификация поверхности покрытия TiN фемтосекундным лазером, как на воздухе, так и в жидкости (спирте, воде) позволяет сформировать многоуровневый периодический рельеф, обеспечивающий улучшение трибологических характеристик несмотря на незначительное снижение адгезионной прочности покрытия к подложке. Снижение коэффициент трения происходит независимо от среды обработки. Минимальное значение коэффициент трения соответствует режиму обработки на воздухе, который позволяет дополнительно на поверхности периодических структур сформировать тонкий слой оксида титана (рутила).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-79-00295).

Библиографические ссылки

1. Wang Z., Zhao Q., Wang Ch. Reduction of Friction of Metals Using Laser-Induced Periodic Surface Nanostructures. *Micromachines* 2015; 6(11): 1606-1616.
2. Gazizova M.Yu., Smirnov N.A., Kudryashov S.I., Shugurov V.V. The effect of femtosecond laser treatment on the tribological properties of titanium nitride. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng Micromachines* 2020; 862: 022054.
3. Bonse J., Sturm H., Schmidt D., Kautek W. Chemical, morphological and accumulation phenomena in ultrashort laser ablation of TiN in air. *Applied Phisics A* 2000; 71: 657-665.
4. Shugurov V.V., Koval N.N., Krysina O.V., Prokopenko N.A. QUINTA equipment for ion-plasma modification of materials and products surface and vacuum arc plasma-assisted deposition of coatings. *Journal of Physics: Conference Series* 2019; 139331.

ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ЯЧЕИСТЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ ГЕТЕРОЭПИТАКСИИ SiC/Si

П.И. Гайдук
Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, gaiduk@bsu.by

Сформированы нанопрофилированные поверхности кремния для последующего выращивания гетероэпитаксиальных слоев с высоким несоответствием параметров кристаллических решеток. Формирование профилированных буферных поверхностей проводили с использованием термического испарения или анодного травления самоорганизованных ячеистых SiGe структур. Методами просвечивающей электронной микроскопии показано формирование островковой структуры с высотой островков до 500 нм и их поперечным сечением 200-300 нм, разделенных канавками шириной 3-30 нм. Показано, что нанопрофилированные буферные слои пригодны для выращивания эпитаксиальных слоев SiC.

Ключевые слова: импульсная лазерная обработка; ячеистые профилированные поверхности; гетероэпитаксиальные структуры SiC/SiGe/Si.

LASER-INDUCED CELLULAR NANO-STRUCTURES: A PLATFORM FOR SiC/Si HETEROEPITAXY

Peter Gaiduk
Belarusian State University,
4 Nezavisimosti Ave., Minsk 220030, Belarus, gaiduk@bsu.by

Structural changes and segregation in SiGe alloy layers during laser-induced melting and fast crystallization are investigated. A special attention is devoted to formation of nanometer-scale cellular network. Initial structures of SiGe were grown by MBE. The samples were then treated by pulsed laser beam (25-100 ns, 0.2-3.5 J/cm^2); time-resolved reflectivity measurements of melting, crystallization and segregation are proceeded. The structure, composition and optical properties of SiGe layers are studied by electron microscopy. A new approach for nano-profiling of the surface is proposed and implemented. The approach consists of pulsed laser melting of SiGe layers, self-organized formation of a cellular nanostructure followed by selective etching of Ge out of walls of the cells. The regimes of laser melting and anodic or thermal etching are achieved, in which the formation of epitaxial Si columns (200-300 nm in diameter and 500 nm in height), separated by grooves of 3-30 nm wide takes place. The nano-profiled SiGe/Si surface is finally applied for high-temperature growth of epitaxial SiC layers.

Keywords: pulsed laser treatment; cellular profiled surfaces; heteroepitaxial SiC/SiGe/Si structures.

Введение

Гетероструктуры SiC/Si представляют интерес в связи с возможностью монолитной интеграции приборов опто- и силовой электроники на Si-платформе [1]. Однако для выращивания структур SiC/Si эпитаксиального качества необходимо решить проблемы, связанные с несоответствием кристаллических решеток и различием термических параметров. При этом зачастую используют буферные слои переменного состава, в которых происходит релаксация напряжений несоответствия. В настоящей работе, для улучшения качества слоев SiC использованы нано-профилированные буферные слои, которые потенциально позволяют уменьшать возникающие упругие напряжения [2]. При создании таких буферных слоев предложено использовать селективное травление ячеистой нано-сегрегационной структуры в SiGe сплавах.

Методическая часть

Эпитаксиальные слои $Si_{1-x}Ge_x$ (x = 0.3 – 0.5) толщиной 1,3 мкм выращивали методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на Si-подложках. Структуры Si-Ge/Si облучали 80 нс импульсами рубинового лазера (λ=694.3 нм). Плотность энер-

гии лазерного излучения W изменялась от 0.9 до 2.5 Дж/см^2. Такие режимы импульсной лазерной обработки (ИЛО) позволяли формировать ячеистые нано-сегрегационные структуры различной морфологии. Процесс формирования ячеистой структуры мониторился путем измерения отражательной способности поверхности с временным разрешением (рис.1). Установлено, что продолжительность существования расплавленной фазы коррелирует с формированием ячеистой структуры на поверхности.

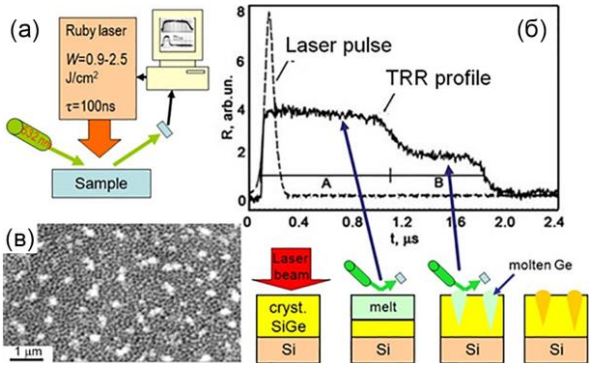


Рис. 1. (а) - схема эксперимента по импульсной лазерной обработке (ИЛО), (б) - отражательная способность с временным разрешением, (в) - РЭМ-изображение ячеистой структуры на поверхности

Наконец, структуры подвергались анодному или термическому оксидированию: при таких обработках происходит преимущественное образование оксида германия, который либо растворялся в водном растворе плавиковой кислоты (анодный процесс), либо испарялся (термическое оксидирование) из стенок ячеистой структуры. Термическое оксидирование проводили в установке быстрого термического отжига при 650 - 950 °C в атмосфере сухого кислорода.

Поверхностный слой SiC формировали при высокотемпературной термообработке в вакууме, содержащем остаточные пары углеводородных соединений в условиях: 1000 - 1200 °C, 10 мин, 3x10^{-3} Па. Структура образцов исследовалась методом просвечивающей (ПЭМ) и растровой (РЭМ) с использованием приборов Phillips CM 200 и Hitachi S860.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 (а, в) представлены типичные ПЭМ микрофотографии структуры слоя $Si_{0,5}Ge_{0.5}$ после ИЛО с плотностью энергии 2 Дж/см^2. ПЭМ изображения имеют вид сетчатой (ячеистой) структуры. Анализ ПЭМ-контраста, полученного вдали от сильных дифракционных рефлексов, показал, что стенки ячеек содержат более тяжелые атомы (Ge) по сравнению с внутренним материалом ячеек (Si). Планарное сечение (рис. 2а) демонстрирует средний размер ячеек ~ 150 - 200 нм при толщине границ между ячейками – 5 - 30 нм. ПЭМ изображение слоев в поперечном сечении (рис. 1в) показывает, что стенки ячеек распространяются вглубь нормально к поверхности и, в зависимости от плотности энергии ИЛО, ячеистая структура проникает на глубину до 200 – 500 нм. Картины электронной дифракции (здесь не показаны) выявляют точечные рефлексы и отсутствие признаков поликристаллической структуры. Таким образом, ячеистая структура, представленная на рис. 2, представляет собой цилиндрические колонны монокристаллического кремния нанометровых размеров, окруженные стенками монокристаллического Ge толщиной 3-5 нм. Установлено, что средний диаметр ячеек увеличивается с ростом плотности энергии лазерного излучения с ~60 нм при W=1.5 Дж/см^2 до почти 300 нм при W=2.5 Дж/см^2, что связано с возрастанием глубины проплавления слоя и, как следствие, с уменьшением скорости фронта кристаллизации. В соответствии с результатами измерений временных зависимостей оптического отражения (рис. 1), величина скорости движения фронта рекристаллизации в использованных нами условиях отжига уменьшалась от 3 м/с до 0.8 м/с при увеличении плотности энергии от 1.5 до 2.5 Дж/см^2.

РЭМ микрофотографии на рис. 2 (б, г) демонстрируют вытравливание Ge из стенок ячеистой структуры и формирование островковой структуры после отжига в окисляющей среде (650°C, 10 мин).

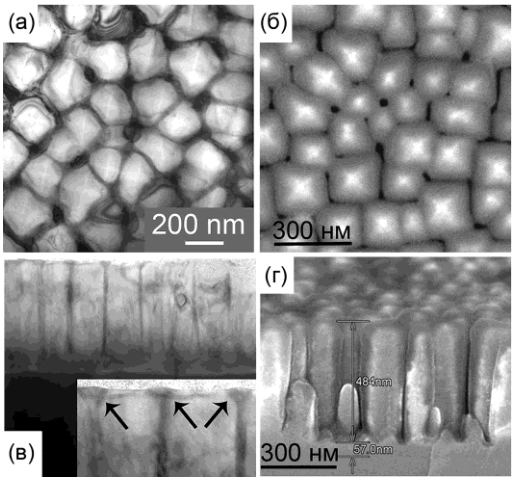


Рис. 2. ПЭМ (а, в) и РЭМ (б, г) - изображения эпитаксиальных слоев $Si_{0.5}Ge_{0.5}$ после ИЛО (а, в) и последующего БТО при 650 °С, 10 мин в окисляющей среде

Островки Si высотой до 500 нм и с поперечным размером до 300 нм имеют сложную форму. Предположительно, в паре Si – Ge происходит преимущественное окисление атомов Ge с образованием оксидов Ge, которые, в свою очередь, являются летучими и испаряются при высокой температуре. Толщина вытравленных канавок (бывших стенок ячеистой структуры) между колонками типично составляет 10-20 нм, но в некоторых местах достигает и 50-80 нм. Форма большинства колонок в латеральном направлении близка к прямоугольной, что является следствием (001) ориентации Si.

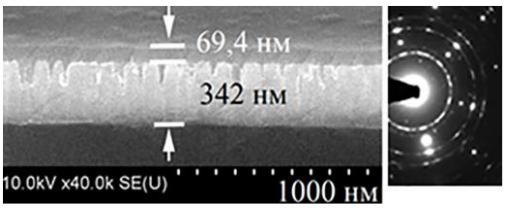


Рис. 3. РЭМ и ПЭД-изображения эпитаксиального слоя SiC, выращенного на ячеистой подложке

Структуры Si/SiGe с профилированными поверхностями использованы для выращивания слоев карбида кремния. Методами ПЭМ и электронной дифракции установлено, что высокотемпературная обработка профилированных подложек в вакуумной камере, содержащей остаточные пары углеводородных соединений (остаточный вакуум – $3x10^{-3}$ Па) при температуре 1100°С в течении 10 мин приводит к формированию слоя SiC толщиной около 70 нм (рис. 3). ПЭД-исследования показывают эпитаксиальное качество слоев с двойниками и дефектами упаковки.

Заключение

С помощью лазерного плавления и вакуумного травления изготовлены ячеистые структуры, которые можно использовать для выращивания гетероэпитаксиальных структур. Методами электронной микроскопии показана возможность получения островковой структуры с высотой островков до 500 нм и поперечным размером 200-300 нм, разделенных канавками шириной 3-30 нм. Показано, что нанопрофилированные буферные слои пригодны для выращивания тонких эпитаксиальных слоев карбида кремния.

Благодарности

Исследования проводили при финансовой поддержке БРФФИ в рамках проекта № Т22-030 и проекта ГПНИ (№ Г/Р 20212702). Автор выражает благодарность Ивлеву Г.Д., Прокопьеву С.Л., Новикову А.Г. и Лобанку М.В. за помощь при проведении эксперимента.

Библиографические ссылки

1. Ferro G. 3C-SiC Heteroepitaxial Growth on Silicon: The Quest for Holy Grail. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sci.* 2015; 40: 56–76.
2. Luryi S., Suhir E. New approach to the high quality epitaxial growth of lattice-mismatched materials. *Appl. Phys. Lett.* 1986; 49: 140-142.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК $Cu(In,Ga)Se_2$, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ ВОДОРОДА

В.Д. Живулько[1)], А.В. Мудрый[1)], И.Д. Мялик[1)], М.В. Якушев[2)], М.А. Сулимов[2)]
[1)]*НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск 220072, Беларусь, vad.zhiv@gmail.com*
[2)]*Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения РАН, Новосибирск 630090, Россия*

В диапазоне температур от 8 до 280 K исследована фотолюминесценция (ФЛ) тонких пленок твердых растворов $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ (CIGSe) с содержанием галлия x = [Ga]/([Ga]+[In]) = 0.22, созданных методом магнетронного распыления металлических прекурсоров (Cu, In, Ga) на стеклянные подложки с контактным слоем Mo и их последующей селенизации. Установлено, что облучение тонких пленок ионами водорода H^+ с энергией 2.5 кэВ и дозой 10^{17} $см^{-2}$ приводит к уменьшению интенсивности доминирующей полосы ФЛ в близкраевой области ВТ ~ 1.16 эВ в 3 раза. При имплантации водорода также изменяется спектральное положение и происходит перераспределение интенсивности других полос в области энергии от 1.1 до 0.7 эВ. Анализ зависимостей интенсивности ФЛ, энергетического положения и спектральной формы полос ФЛ от температуры образцов позволил определить отличие процессов излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда в необлученных и имплантированных водородом пленках CIGSe. Обсуждаются возможные механизмы излучательной рекомбинации и природа дефектов структуры в тонких пленках CIGSe.

Ключевые слова: $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$; тонкие пленки; фотолюминесценция; дефекты структуры.

PHOTOLUMINESCENCE OF $Cu(In,Ga)Se_2$ THIN FILMS IMPLANTED WITH IOW ENERGY HYDROGEN IONS

V.D. Zhivulko[1)], A.V. Mudryi[1)], I.D. Myalik[1)], M.V. Yakushev[2)], M.A. Sulimov[2)]
[1)]*Scientific-Practical Material Research Centre of the National Academy of Science of Belarus, 220072 Minsk, Belarus, vad.zhiv@gmail.com*
[2)]*M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 620108 Ekaterinburg, Russia*

The photoluminescence (PL) in the region from 4 K and 280 K of $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ (CIGSe) solid solutions thin films with a gallium content of x = [Ga]/([Ga]+[In]) = 0.22, produced by magnetron sputtering of metals (Cu, In, Ga) on the glass substrates with a Mo back contact layer and their subsequent selenization, has been investigated. It was established that irradiation of the films with hydrogen ions H^+ with an energy of 2.5 keV and a dose of 10^{17} cm^{-2} leads to a decrease in the intensity of a PL band, dominating the spectrum in the near-band-edge region, BT ~ 1.16 eV by a factor of 3. Hydrogen implantation also changes the BT spectral position and redistributes the intensity of other bands in the energy region from 1.1 to 0.7 eV. Analysis of dependencies on the sample temperature on the intensity, energy position, and spectral shape of the PL bands made it possible to determine the difference between the processes of radiative recombination of nonequilibrium charge carriers in the unirradiated and hydrogen-implanted CIGSe thin films. Possible mechanisms of radiative recombination and the nature of structural defects in CIGSe thin films are discussed.

Keywords: $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$; thin films; photoluminescence; дефекты структуры.

Введение

В последние годы солнечные элементы на основе прямозонных полупроводников $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGSe) со структурой халькопирита достигли относительно высоких значений коэффициента полезного действия ~ 22.6 –23.3 % [1-3]. Исследования показали высокую радиационную стойкость электрических характеристик солнечных элементов при облучении электронами с энергией 3 МэВ, что важно для их использования в космосе [4]. Известно, что имплантация ионов водорода приводит к образованию дефектов структуры и

пассивации оборванных электронных состояний в поликристаллических зернах и на их границах в тонких пленках CIGSe [5, 6]. В настоящей работе приведены новые данные по механизмам излучательной рекомбинации на дефектах структуры в тонких пленках твердых растворов CIGSe.

Материалы и методы

Пленки создавались методом магнетронного распыления высокочистых металлических прекурсоров (Cu, In, Ga) на стеклянные подложки с контактным слоем Mo и их последующей селенизацией при высоких температурах 300 – 550°C в многостадийном процессе (гетероструктуры CIGSe/Mo/стекло) [5-7]. Толщина поликристаллических пленок составляла ~ 1.6 – 1.8 мкм с размерами зерен ~ 0.6 – 1.2 мкм. Твердые растворы $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ имели состав x = [Ga]/([Ga]+[In]) = 0.22. Тонки пленки CIGSe имплантировались водородом H^+ с энергией 2.5 кэВ и дозой ~ 10^{17} $см^{-2}$. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались с использованием лазерного возбуждения на длине волны 532 нм с плотностью мощности 3 $Вт/см^2$ по методике, описанной в [5, 6].

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 приведены спектры ФЛ для необлученной пленки CIGSe, снятые в диапазоне температур T ~ 8 – 280 K. Как видно, при T ~ 8 K доминирующей является полоса с максимумом BT ~ 1.159 эВ. При увеличении температуры до 50 – 70 K полоса BT смещается в область низких энергий на ~ 15 мэВ, а затем происходит изменение механизма излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда, и полоса сдвигается в область высоких энергий до BB ~ 1.187 эВ при T~ 280 K. Полоса BT обусловлена рекомбинацией свободных электронов с дырками в «хвостах» плотности состояний валентной зоны [8]. Полоса BI ~ 1.06 эВ может быть отнесена к рекомбинации свободных электронов с дырками, локализованными на акцепторных уровнях дефектов выше «хвостов» плотности состояний, и она также сдвигается в область высоких энергий при возрастании температуры.

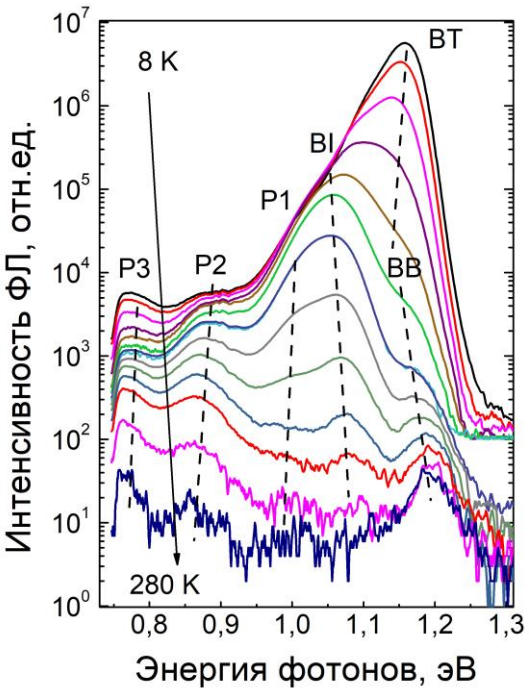


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции необлученной тонкой пленки твердых растворов $Cu(In,Ga)Se_2$ при различных температурах

Полосы P1 ~ 0.99 эВ, P2 ~ 0.88 эВ и P3 ~ 0.78 эВ при повышении температуры сдвигаются в область низких энергий и их появление в спектрах ФЛ обусловлено излучательной рекомбинацией на более глубоких энергетических уровнях в запрещенной зоне твердых растворов CIGSe. Образование собственных дефектов структуры (атомы меди, замещающие индий – Cu_{In}, вакансий меди и селена V_{Cu} и V_{Se} и др.), в процессе формирования тонких пленок CIGSe является причиной появления полос ФЛ. Смещение полос ФЛ в область низких энергий указывает на то что при увеличении температуры все более глубокие уровни в «хвосте» валентной зоны термически опустошены и поэтому демаркационный уровень ε_p разделяет состояния на рекомбинационные центры и уровни прилипания, опустошенные термической ионизацией [8].

На рисунке 2 представлены спектры ФЛ тонких пленок, облученных ионами H^+ с энергией 2.5 кэВ и дозой ~ 10^{17} $см^{-2}$.

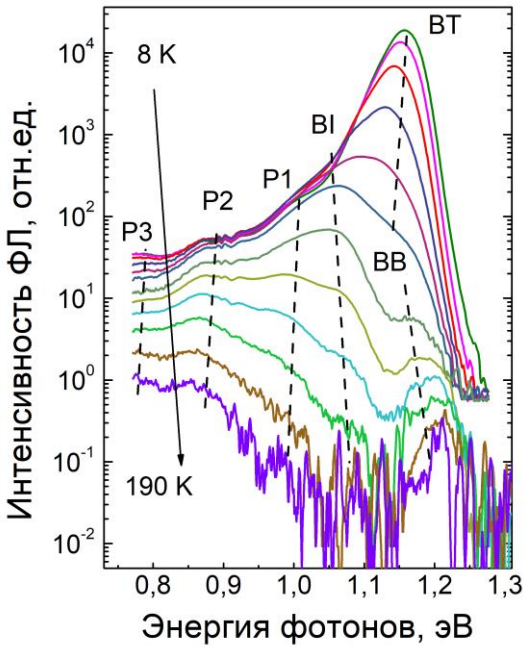


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции при различных температурах тонкой пленки $Cu(In,Ga)Se_2$, облученной протонами с дозой 10^{17} $см^{-2}$

Как видно из сравнительного анализа спектров ФЛ имплантация водорода приводит к уменьшению интенсивности ФЛ в 3 раза, что указывает на образование ионно-индуцированных дефектов структуры, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации. При этом наблюдается некоторое различие в спектральном положении полос ФЛ и относительное перераспределения их интенсивности. В частности, при повышении температуры полоса BI смещается в высокоэнергетическую область меньше по сравнения с её смещением для необлученной пленки CIGSe. Необходимо отметить, что ширина запрещённой зоны E_g твердых растворов, определенная по данным измерения фотолюминесценции и спектров возбуждения люминесценции для пленок CIGSe составила ~ 1.195 эВ при 8 К. Это значение близко к величине энергии межзонных переходов BB ~ 1.187 эВ и BB ~ 1.191 эВ для необлученных и имплантированных пленок CIGSe.

Заключение

Воздействие ионов водорода приводит к образованию дефектов структуры в тонких пленках CIGSe, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации носителей заряда. Это уменьшает интенсивности фотолюминесценции близкраевой полосы BT и способствует перераспределению каналов излучательной рекомбинации (полосы BI, P1, P2 и P3).

Работа выполнена по ГПНИ «8. Материаловедение, новые материалы и технологии», задание 1.4.4.

Библиографические ссылки

1. Green M.A., Dunlop E.D., Siefer G., Yoshita M., Kopidakis N., Hao X. Solar cell efficiency tables (version 61). *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 2023; 31(1): 3-16.
2. Nakamura M., Yamaguchi K., Kimoto Y., Yasaki Y., Kato T., Sugimoto H. Cd-free $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%. *IEEE J. Photovolt.* 2019; 9(6): 1863-1867.
3. Spindler C., Babbe F., Wolter M.H., Ehre F., Santosh K., Hilgert P., Werner F., Siebentritt S. Electronic defects in $Cu(In,Ga)Se_2$: Towards a comprehensive model. *Phys. Rev. Mater.* 2019; 3: 090302.
4. Weinert K., Jasenek A., Rau U. Consequence of 3-Mev electron irradiation on the photovoltaic output parameters of $Cu(In,Ga)Se_2$ solar cells. *Thin Solid Films* 2003; 431-432: 453-456.
5. Yakushev M.V., Martin R.W., Urquhart F., Mudryi A.V., Schock H.W., Krustok J., Pilkington R.D., Hill A.E., Tomlinson R.D. Photoluminescence study of hydrogen implanted Cu(In,Ga)Se2 thin films. *Jap. J. Appl. Phys.* 2000; 39(39-1) 320-321.
6. Borodavchenko O.M., Zhivulko V.D., Mudryi A.V., Yakushev M.V., Mogilnikov I.A. Radiative recombination at ion-implanted defects in $Cu(In,Ga)Se_2$ alloy thin films. *Semiconductors* 2021; 55(2): 127-133.
7. Yakushev M.V., Martin R.W., Krustok J., Mudryi A.V., Holman D. Schock H.W., Pilkington R.D., Hill A.E., Tomlinson R.D. *Thin Sol. Films* 2001; 387(1-2): 201-204.
8. Леванюк А.П., Осипов В.В. Краевая люминесценция прямозонных полупроводников. *УФН* 1984; 133 (3): 427-477.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ПРОПУСКАНИЯ В МИКРОВОЛНОВОМ ДИАПАЗОНЕ

Д.Л. Загорский[1)], И.М. Долуденко[1)], Г.В. Горохов[2)],
Н.И. Волынец[2)], О.Г. Поддубская[2)], Д.С. Быченок[2)]
[1)]*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,*
Ленинский пр. 59, Москва, Россия, dzagorskiy@gmail.com
[2)]*Белорусский государственный университет, Институт ядерных проблем,*
ул. Бобруйская 11, Минск 220006, Беларусь

Методом матричного синтеза на основе трековых мембран получены массивы нанопроволок (НП) из магнитомягкого материала — пермаллоя. Синтезированы образцы различных типов, содержащие НП, как строго перпендикулярные поверхности, так и расположенные под различным наклоном. Во втором случае один из образцов содержал параллельные друг другу нанопроволоки, наклонённые под строго заданным углом 43.5° к поверхности. Другой тип образца содержал НП с произвольным наклоном, варьировавшимся в одной плоскости в диапазоне 10-20°. Во всех случаях нанопроволоки были оставлены в полимерной матрице и исследовался т.н. «металл-полимерный композит». Зависимость коэффициента пропускания тонких плёнок композита от поляризации падающего излучения исследовалась в диапазоне 0.1-1 ТГц. Показано, что для «перпендикулярных» нанопроволок, ориентированных вдоль падающего излучения, поляризационные эффекты не наблюдаются. Для образцов с «сильнонаклонными» НП (угол 43.5°) обнаружена слабо выраженная зависимость коэффициента пропускания от поляризации излучения. Для образцов плёнок с «разнонаклонными» НП наблюдалась наибольшая поляризационная активность. Полученные результаты могут послужить основой для создания поляризационных устройств на основе массивов НП, зафиксированных в полимерной матрице.

Ключевые слова: матричный синтез; нанопроволоки; пропускание электромагнитного излучения; поляризация; трековые мембраны.

THE OBTAINING OF METAL-POLYMER COMPOSITES AND INVESTIGATION OF THEIR TRANSMITTANCE IN MICROWAVE RANGE

D. Zagorskiy[1)], I. Doludenko[1)], G. Gorokhov[2)], N. Valynets[2)], A. Paddubskaya[2)], D. Bychanok[2)]
[1)]*FSRC “Crystallography and photonics”, Russian Academy of Sciences,*
59 Leninsky Ave., Moscow, Russia, dzagorskiy@gmail.com
[2)]*Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University,*
11 Bobruiskaya Str., 220006 Minsk, Belarus

Using the method of matrix synthesis on the basis of track membranes, arrays of nanowires (NWs) were obtained from a soft magnetic material, permalloy. Samples of various types containing NWs, both strictly perpendicular surfaces and located at various inclinations, were synthesized. In the second case, one of the samples contained NWs parallel to each other, inclined at a strictly specified angle of 43.5° to the surface. Another type of sample contained NWs with an arbitrary slope, which varied in one plane in the range of 10-20°. In all cases, the NWs were left in the polymer matrix and the so-called. "metal-polymer composite". The dependence of the transmittance of thin films of the composite on the polarization of the incident radiation was studied in the range of 0.1-1 THz. It is shown that no polarization effects are observed for "perpendicular" NWs oriented along the incident radiation. For samples with "strongly inclined" NWs (angle 43.5°), a weakly pronounced dependence of the transmittance on the radiation polarization was found. The highest polarization activity was observed for the film samples with “differently inclined” NWs.

Keywords: matrix synthesis; nanowires; transmission of electromagnetic radiation; polarization; track membranes.

Введение

Композитные материалы на основе проводящих [1] и ферромагнитных [2] наноразмерных частиц, распределённых в диэлектрической матрице, представляют существенный интерес для применений микроволновой и терагерцовой оптики. Специфика расположения протяжённых наноразмерных включений, а именно их хаотическое распределение в диэлектрической матрице, позволяет использовать композиты в качестве эффективных поглотителей (экранов) электромагнитного излучения в широком диапазоне частот [3]. Дальнейший рост эффективности экранирования электромагнитного излучения, а также возникновение дополнительных свойств, необходимых для практических применений, могут быть обеспечены путём создания упорядоченных наноструктур [4]. Данная работа посвящена созданию и изучению наноструктур, на основе проводящих нанопроволок, определённым образом ориентированных в диэлектрической матрице, обладающих специфическими оптическими свойствами при взаимодействии с поляризованным электромагнитным излучением терагерцового диапазона.

Основная часть

В настоящей работе изучались плёнки металл-полимерного композита на основе трековых мембран — пористых полимерных плёнок толщиной 12 мкм. В поры мембран методом гальванического осаждения из раствора электролита были внедрены нанопроволоки (НП) из сплава $Fe_{0,2}Ni_{0,8}$ (пермаллоя). Использовались четыре различных типа трековых мембран, (ОИЯИ, г. Дубна): с «вертикальными» (строго перпендикулярными поверхности) порами диаметром 100 и 200 нм, с параллельными порами одинакового наклона 43.5° и с «разнонаклонными» порами (с углами разориентации ±10-20° в определённой плоскости). Плотности пор лежали в пределах $5 \cdot 10^8$-$1.2 \cdot 10^9$ см$^{-2}$. Массивы НП были получены гальваническим способом путём электроосаждения железа и никеля из раствора. СЭМ исследования полученных НП, отделённых от матрицы после получения, показали, что их форма и ориентация соответствуют форме и ориентации пор в трековой мембране. Последующие измерения коэффициента пропускания T полученных образцов тонких плёнок на основе НП в матрице производились в диапазоне 0.1-1 ТГц с помощью терагерцового спектрометра TSPEC, использующего линейно поляризованное излучение. Для исследования поляризационных зависимостей образец плёнки размещался на вращающейся платформе нормально к падающему излучению. На рис. 1 приведены частотная и угловая зависимости коэффициента пропускания для двух образцов с НП, строго перпендикулярными поверхности (параллельными направлению облучения) с диаметрами 100 и 200 нм.

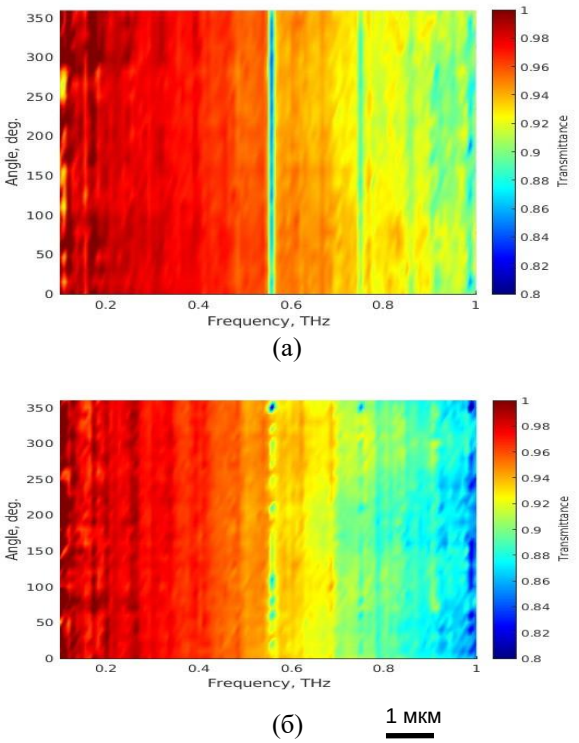
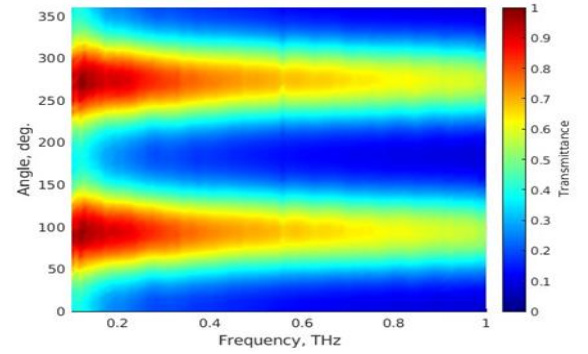


Рис. 1. Частотная и угловая зависимости коэффициента пропускания для образцов с НП параллельными направлению облучения: а) диаметр НП 100 нм, б) диаметр НП 200 нм

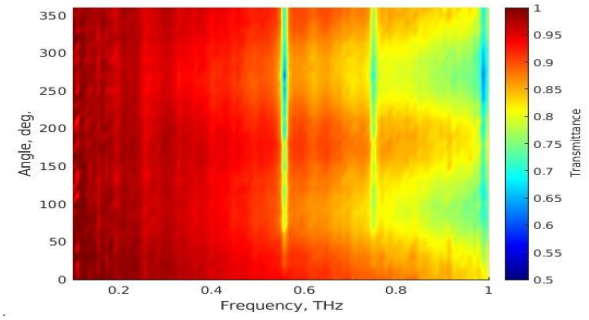
Выводы. Во-первых, увеличение диаметра нанопроволок ведёт к снижению способ-

ности образца пропускать электромагнитное излучение. Во-вторых, коэффициент пропускания структуры с вертикально ориентированными порами НП не зависит от поляризации падающего излучения.

Частотные и поляризационные зависимости коэффициента пропускания двух типов образцов с наклонными НП представлены на рис. 2.



(а)



(б)

Рис. 2. Зависимость коэффициента пропускания от частоты и ориентации падающего излучения: а - образец с параллельными НП, наклонёнными под углом 43; б – образец с «разнонаклонными» НП

Анализ результатов показывает, что образец с наклоном НП 43.5° показывает слабовыраженную поляризуемость, однако, характеризуется высокой прозрачностью. В образце с «разнонаклонными» НП, наклон которых варьируется вдоль одной из осей наноструктуры, наблюдается наиболее выраженная зависимость коэффициента пропускания от поляризации падающего излучения, характеризуемая величиной поляризуемости $P=(T_{max}-T_{min})/(T_{max}+T_{min})$, где T_{max} и T_{min} — коэффициенты пропускания в случаях параллельной и скрещенной поляризации излучения и образца, соответственно. В случае «разнонаклонных» НП поляризуемость достигает 0.7 на частоте 1 ГГц, тогда как для НП, расположенных под углом 43.5°, она не превышает 0.05.

Возникновение зависимости коэффициента пропускания от поляризации падающего излучения связано с наличием углового распределения пор в матрице по одной из осей. Направления поляризации в плёнке соответствуют преимущественным направлениям наклона НП.

Заключение

Полученные результаты показывают, что для использованных составов НП и типов ростовых матриц характерна существенная прозрачность в терагерцовом диапазоне, что делает их неэффективными для экранирования электромагнитного излучения. Вместе с тем, показано, что такие структуры могут быть использованы для разработки тонкоплёночных элементов микроволновой и терагерцовой оптики: поляризаторов, фильтров и т.п.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при поддержке Гранта РНФ 22-22-00983.

Библиографические ссылки

1. Ivanov E. et al. *Applied Sciences* 2019; 9(6): 1209.
2. Meisak D. et al. FANEM-2018. Minsk, Belarus, 2018: 48.
3. Kato Y. et al. *RSC Advances* 2017; 7(18): 10841–10847.
4. Gorokhov G.V. et al. *Nanotechnology* 2020; 31(25): 255703.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПРОВОЛОК НА ОСНОВЕ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН, ИХ МАГНИТНЫЕ И РАДИАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Д. Загорский[1)], И. Долуденко[1)], Д. Хайретдинова[1), 2)], С. Луккарева[1), 2)], О. Жигалина[1)], Н. Перов[3)], Ю Алёхина[3)], В. Овчинников[4)], В. Каневский[1)], А. Муслимов[1)]
[1)]*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Ленинский пр. 59, Москва, Россия, dzagorskiy@gmail.com*
[2)]*Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский пр. 4, Москва 119049, Россия*
[3)]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1, Москва 119991, Россия*
[4)]*Институт электрофизики УрО РАН, ул. Амундсена 106, Екатеринбург 620016, Россия*

В работе изучены особенности применения продукта радиационных технологий - трековых мембран в получении металлических одномерных наноматериалов - нанопроволок (1-D структур). Рассмотрено получение одномерных нанопроволок (НП) различных типов - гомогенных и гетерогенных - слоевых. Выявлены особенности синтеза НП с тонкими слоями. Показаны результаты электронно-микроскопического исследования полученных НП различного типа. В анализе использовалась как сканирующая электронная микроскопия, так и просвечивающая электронная микроскопия. Для гомогенных НП показано, что, изменяя состав или геометрию, можно в широких пределах варьировать магнитные свойства. Для слоевых НП показана возможность изменять направление оси лёгкого намагничивания, меняя соотношение толщин слоёв. Приведены первые результаты изучения изменения магнитных свойств при радиационном воздействии полученных массивов НП. Показано, что при облучении ионами аргона низкой энергии изменяется как намагниченность насыщения, так и коэрцитивная сила. Выявлено различие в поведении двух типов НП (никелевой и кобальтовой), связываемое с различием типов кристаллической решетки.

Ключевые слова: матричный синтез; трековые мембраны; радиационное воздействие; магнитные свойства; электронная микроскопия.

OBTAINING OF NANOWIRES BASED ON TRACK MEMBRANES, THEIR MAGNETIC AND RADIATION PROPERTIES

D. Zagorskiy[1)], I. Doludenko[1)], D. Khairetdinova[1), 2)], S. Lukkareva[1), 2)], O. Zhigalina[1)], N. Perov[3)], Yu. Alechina[3)], V. Ovchinnikov[4)], V. Kanevskiy[1)], A. Muslimov[1)]
[1)]*FSRC "Crystallography and photonics", Russian Academy of Sciences, 59 Leninsky Ave., Moscow, Russia, dzagorskiy@gmail.com*
[2)]*National university of science and technology "MISIS" 4 Leninsky Ave., 119049 Moscow, Russia,*
[3)]*Lomonosov Moscow State University, 1 Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russia*
[4)]*Institute of Electrophysic, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 106 Amundsena Str., 620016 Yekaterinburg, Russia, viae05@rambler.ru*

In this work the features of the application of the product of radiation technologies-track membranes in the production of metallic one-dimensional nanomaterials-nanowires (NWs, 1-D structures)-are studied. The preparation of one-dimensional NWs of different types – homogeneous and heterogeneous-layered is considered. The features of the synthesis of NWs with thin layers are revealed. The results of an electron microscopy study of the obtained NWs of different types are shown. The first results of studying the change in magnetic properties under radiation exposure on the obtained NWs arrays are presented/ It is shown that irradiation with low-energy argon ions changes both the saturation magnetization and the coercive force. A difference in the behaviou of two types of one-component NWs (nickel and cobalt) associated with the difference in the type of crystal lattice was revealed.

Keywords: matrix synthesis; track membranes; radiation effects; magnetic properties; electron microscopy.

Введение

Одним из применений радиационных технологий является получение трековых мембран (ядерных фильтров). Последние получаются путём облучения полимерной плёнки потоком высокоэнергетических ионов. Известно, что при прохождении сквозь полимер ионы оставляют т.н. латентные треки. Последующее химическое вытравливание этих треков приводит к образованию пор. Параметры поровой структуры могут регулироваться как за счёт условий облучения, так и за счёт условий химической обработки.

Первоначально применением трековых мембран была тонкая фильтрация. В начале 90-х годов прошлого века начало активно развиваться и другое применение - в качестве матриц для матричного синтеза. Суть последнего состоит в заполнении пор требуемым материалом и получении реплик (слепков) поровых каналов, имеющих вид тонких нитей, нанопроволок (НП).

Материалы, которые используют для заполнения и методы заполнения могут быть самыми разными. В настоящей работе поры в матрице заполняются металлами и при этом используется электрохимический (гальванический) метод. Важно отметить, что требования к трековой мембране, применяемой в фильтрации и для задач матричного синтеза могут сильно различаться. Так, для задач фильтрации требуется большая плотность пор и, как правило, применяют поры с наклонными каналами (для уменьшения вероятности пересечения). Для задач матричного синтеза часто требуются строго параллельные поры, часто с относительно невысокой поверхностной плотностью.

В работе рассмотрены особенности приготовления трековой матрицы. Так, режим облучения ионами (тип иона и его энергия, угол облучения) может подбираться исходя из последующих задач - получение матрицы с цилиндрическими или коническими каналами, с параллельными или разнонаклонными порами, со стенками пор с различной шероховатостью.

Целью настоящей работы было получение массивов нанопроволок (НП) из 3-d металлов – металлов группы железа – Fe, Ni, Co, а также из Cu, изучение их структуры, магнитных свойств и эффектов радиационного облучения.

Основная часть

Рассмотрено получение НП различных типов: гомогенные - из одного металла, или из нескольких металлов (т.н. сплавы), а также гетерогенные, состоящие из чередующихся слоёв различных металлов (или их сплавов). Исследованы особенности электроосаждения этих типов НП.

При получения однокомпонентных НП (из чистых металлов) обнаружена нелинейность процесса заполнения (замедление в начале и ускорение на конечном этапе). Показано, что эффект вызван конкуренцией двух процессов - истощения электролита и изменением электросопротивления растущей НП. Также показано, что характер заполнения пор зависит от их плотности: при высокой плотности пор диффузионные слои над «устьями» соседних пор сливаются в сплошной диффузионный слой над поверхностью всей мембраны, имеющий значительную толщину (до нескольких десятков микрон). Большое увеличение общей длинны слоя при этом приводит к изменению характера осаждения - он мало меняется при заполнении пор.

При получении НП из сплавов обнаружено сильное различие между железо-кобальтовыми и железо-никелевыми НП. В первом случае состав НП практически совпадает с составом электролита и мало изменяется по длине НП и/или при изменении ростового напряжения. В НП с никелем наблюдается значительное увеличение содержания железа по сравнению с составом электролита. Связано это с аномальным соосаждением железа, приводящим и к изменению состава НП по длине.

При получении слоевых НП решался вопрос контроля состава отдельных слоёв - при использовании т.н. одновааннового способа получения в каждом слое неиз-

бежно присутствует примесь другого металла. Также задачей был контроль толщины слоёв и получение тонких слоёв, а также получения чётких и плоских границ между слоями – оба этих фактора важны, например, при изготовлении элементов спинтроники. Было показано, что наилучшие результаты могут быть получены при использовании режима контроля заряда, при использовании т.н. трёхэлектродного метода осаждения (с электродом сравнения) и при замедлении процесса (за счёт разбавления электролита или за счёт понижения его температуры). Примеры полученных СЭМ и ПЭМ изображений приведены на рис.1.

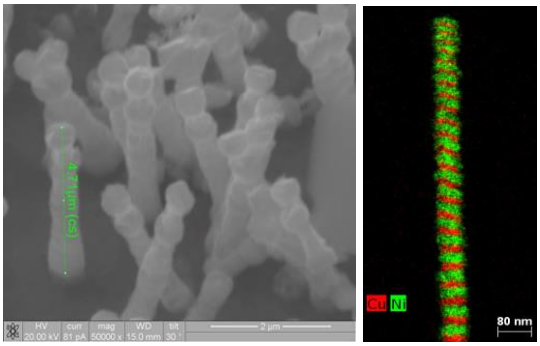


Рис. 1. СЭМ и ПЭМ изображение слоевой НП

Исследование магнитных свойств показало, в частности, что за счёт уменьшения толщины НП можно значительно увеличить коэрцитивную силу (К.С., в НП из сплава FeNi). Зависимость КС от состава в НП из сплава FeCo имеет два максимума (в отличие от объёмных сплавов). Полученные результаты показаны на рис. 2.

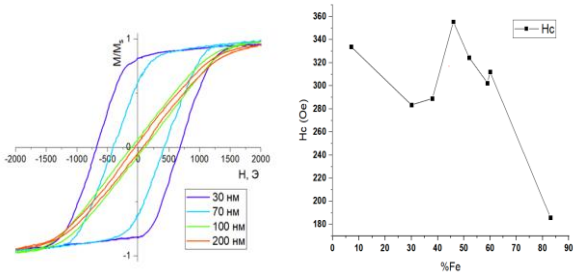


Рис. 2. Петли гистерезиса для FeNi НП разного диаметра и зависимость Hc от состава для FeCo НП

В слоевых НП направление оси лёгкого намагничивания может изменяться в зависимости от соотношения толщин магнитных и немагнитных слоёв (рис. 3).

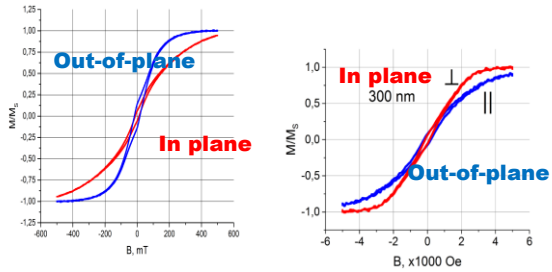


Рис. 3. Ось лёгкого намагничивания направлена вдоль оси НП (для толстых слоёв магнитного металла) и поперёк оси НП (для тонких слоёв)

Проведено исследование изменения магнитных свойств НП из кобальта и никеля (НП с диаметром 100 нм) при радиационном воздействии - облучении ионами аргона с энергией 15 кэВ до дозы $6 \cdot 10^{14}$: при облучении образцов кобальтовых НП (с гексагональным типом решетки) наблюдается немонотонное изменение параметров гистерезиса – рост, затем спад намагниченности насыщения и остаточной намагниченности. Коэрцитивная сила при этом увеличивается. При облучении образцов никелевых НП (с кубическим типом решетки) наблюдается монотонный рост намагниченности насыщения и спад коэрцитивной силы.

Заключение

Показана эффективность использования трековых мембран для получения наноразмерных материалов – НП различных типов. Показаны особенности управления составом НП и приведены электронно-микроскопические изображения. Показано, что магнитные свойства могут сильно отличаться от объёмных аналогов и варьироваться в зависимости от размерных параметров. Первые результаты по влиянию низкоэнергетического облучения показали, что оно по-разному влияет на магнитные свойства НП из никеля и из кобальта: это может быть связано со структурой.

Работа выполнена при поддержке Гранта РНФ 22-22-00983.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ ГЕНЕРАТОРОВ И ПРИЕМНИКОВ ТГц ИЗЛУЧЕНИЯ НА БАЗЕ МАССИВА ГЕТЕРОГЕННЫХ МАГНИТНЫХ НАНОПРОВОЛОК

Д.Л. Загорский[1)], И.М. Долуденко[1)], С.Г. Чигарев[2)], Л.А. Фомин[3)], В.Г. Криштоп[3)], Е. Вилков[2)]
[1)]*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Ленинский пр. 59, Москва, Россия, dzagorskiy@gmail.com*
[2)]*ФИРЭ им. В.А.Котельникова РАН, пл. Введенского, Фрязино, Россия*
[3)]*ФГБУН ИПТМ РАН, ул. Ак. Осипьяна 6, Черноголовка, Россия*

В работе продемонстрирована возможность создания генераторов ТГц излучения на основе массива нанопроволок полученных методом матричного синтеза на основе трековых матриц. При пропускании тока через массив нанопроволок, состоящих из чередующихся частей из различных магнитных материалов наблюдается генерация электромагнитного излучения, приходящегося на терагерцовый диапазон. Исследована причина этой генерации, показана нетепловая природа возникающего сигнала. Изучены особенности генерации, её пространственное распределение. На основе последней была предложена усовершенствованная конструкция генератора излучения, Обнаружена конкуренция между возникающим тепловым и т.н. динамическим излучением. Рассмотрены перспективы создания детектора ТГц излучения на основе излучателя.

Ключевые слова: электромагнитное излучение; терагерцовый диапазон; гетероструктурные нанопроволоки; матричный синтез.

INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF CREATING THz RADIATION GENERATORS AND RECEIVERS BASED ON AN ARRAY OF NWs

D. Zagorskiy[1)], I. Doludenko[1)], S. Chigarv[2)], L. Fomin[3)], V. Krishtop[3)], E. Vilkov[2)]
[1)]*FSRC «Crystallography and photonics», Russian Academy of Sciences, 59 Leninsky Ave., Moscow, Russia, dzagorskiy@gmail.com*
[2)]*Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics, RAS, 141190 Fryazino, Russia*
[3)]*Institute of Problems of Microelectronics, 6 Ak. Osipyana Str., Chernogolovka, Russia*

The paper demonstrates the possibility of creating THz radiation generators based on an array of nanowires obtained by the method of matrix synthesis based on track matrices. The reason for this generation is investigated, and the nonthermal nature of the emerging signal is shown. The features of generation, its spatial distribution are studied. On the basis this, an improved design of the radiation generator was proposed, which is a metal-polymer composite film (nanowires in a matrix) with connected contacts in the form of metal strips. A competition between the emerging thermal and so-called dynamic emission was found. The prospects for the creation of a THz radiation detector based on an emitter are considered.

Keywords: electromagnetic radiation; terahertz range; heterostructural nanowires; matrix synthesis.

Введение

Освоение терагерцового диапазона частот (1-30 ТГц), в том числе и поиск его еще не известных потенциальных возможностей требует расширения круга исследований. Существующие источники ТГц излучения, построенные как на основе классических принципов, развитых в СВЧ электроники, так и использующие новые принципы, практически полностью перекрывают указанный диапазон частот. Известны и приемники ТГц сигналов, такие как ячейка Голея или болометры на сверхпроводниках. Однако все они далеко не отвечают современным требованиям.

Поэтому поиск новых принципов построения ТГц устройств продолжается.

Большие возможности в этом направлении дает спинтроника [1-4]. Эффекты, наблюдаемые при этом, используются при создании элементов вычислительной техники, сенсоров [5, 6], источников и приемников электромагнитного излучения, в том числе ТГц диапазона [7]. Один из перспективных способов транспорта спина для создания источников и приемников ТГц сигналов является спиновая инжекция током с плотностью более 10^6 А/см^2 в магнитных гетероструктурах, образованных ферромагнитными пленками наноразмерной толщины [8].

Среди различных способов формирования магнитных гетероструктур представляет интерес использование массивов многослойных магнитных нанопроволок (НП), формируемых в трековых мембранах [9, 10]. Кроме того, технология их изготовления даёт возможность получать НП, состоящие из нескольких чередующихся слоёв различных металлов (сплавов) в том числе и магнитных, через которые значительно проще пропустить ток высокой плотности, перпендикулярно слоям, чем через аналогичную пленочную многослойную структуру [11, 12]. Существенным преимуществом излучателей на основе НП является то, что при диаметре каждой структурной единицы в несколько десятков нм практически всё возникающее излучение выходит на поверхность.

Исследуемый нами спин-инжекционный механизм можно рассматривать как один из возможных принципиально новых механизмов построения генераторов сигналов, в том числе, и при использовании массива многослойных магнитных нанопроволок, отвечающих вышеперечисленным требованиям. Опираясь на выводы [13], можно предположить и обратный эффект – изменение электрических характеристик массива нанопроволок под действием внешнего магнитного поля. Этот эффект можно было бы использовать для регистрации ТГц сигналов, в создании детекторов. Авторами начаты работы в этом направлении [14], в настоящей работе приводятся новые данные.

Основная часть

В работе в качестве матрицы использовались трековые мембраны (пр-во ОИЯИ, Дубна) с различными параметрами. Наиболее часто применялись матрицы с плотностью пор $1.2 \cdot 10^9$ пор на см^2 и диаметром пор 100 нм. В поры этих матриц гальваническим способом проводилось осаждение чередующихся слоёв различного состава. Были изучены массивы НП из различных комбинаций металлов группы железа (железо, кобальт, никель) –как в чистом виде, так и в виде сплавов. Наилучшие результаты на данный момент были получены на НП с слоёв чередованием железо-никелевого сплава со слоями железо-кобальтового сплава. На полученный образец - композит из множества (массив) слоевых НП в полимерной матрице - с двух сторон наносились контактные слои. Через последние пропускался ток, при этом датчик регистрировал возникающее излучение, приходящееся на ТГц частоту [14]. Изучен характер нарастания интенсивности от времени для источника с НП (т.н. динамическое излучение) и излучение от глобара-тепловое (рис. 1а.) Видно, что характер нарастания интенсивности в обоих случаях значительно отличается, что позволяет говорить о нетепловом характере возникающего в НП излучения. Была исследована угловая зависимость интенсивности излучения (рис. 1б). Важно то, что интенсивность слабо уменьшается.

Полученный результат позволил создать новую конструкцию излучателя с несплошными контактами (рис. 2), позволяющую увеличить интенсивность излучения.

На созданных излучателях были проведены исследования изменения спектра излучения в зависимости от подводимого напряжения (от протекающего тока). Результаты представлены на рис. 3.

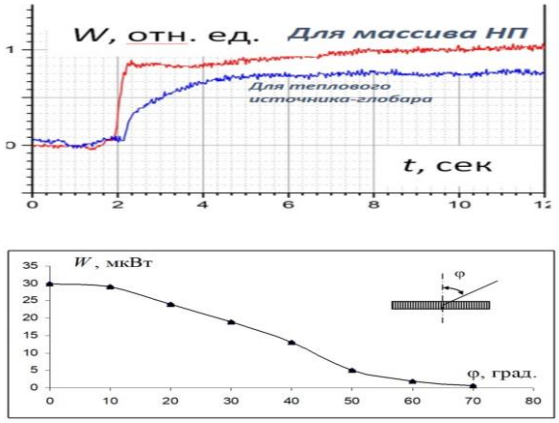


Рис. 1. Нарастание интенсивности излучения теплового источника и источника на основе НП; снизу- угловая зависимость интенсивности сигнала

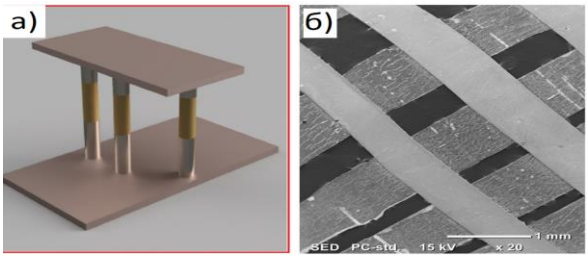


Рис. 2. а - схема подведения контактов (в виде чередующихся металлических полос) к массиву НП, б - общий вид полосковых контактов (на обеих сторонах композита) после удаления матрицы

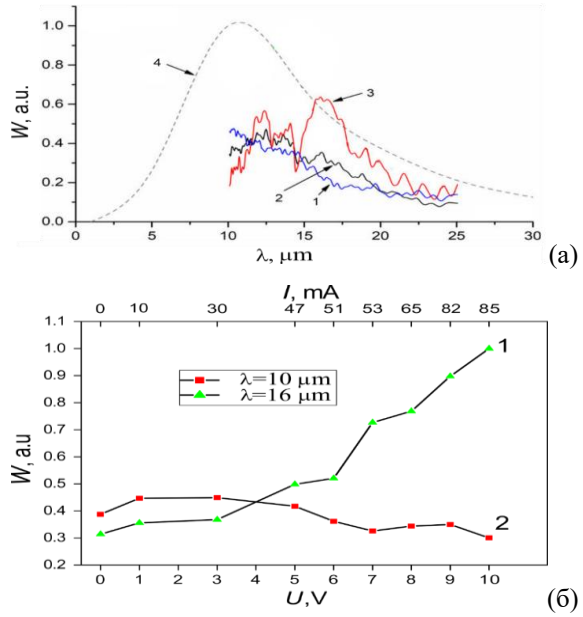


Рис. 3. Характер изменения спектра (в ТГц диапазоне) при увеличении протекающего тока: а - пороговое увеличение интенсивности (стрелка 3), б - соотношение между тепловым и динамическим излучением

Для нескольких образов были исследованы спектры пропускания, для слоевых НП Ni/Fe результаты даны на рис.4.

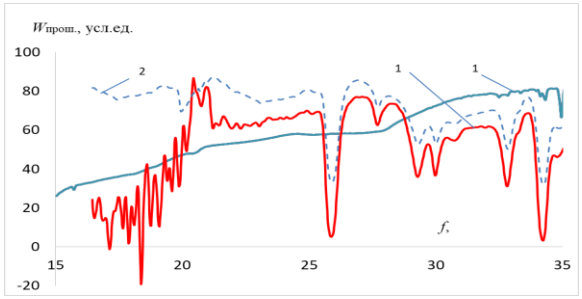


Рис. 4. 1 -спектр для массива нанопроволок Ni/Fe, 2 – спектр для чистой мембраны, 3- спектр глобара

Видно, что в интервале 18.3 ТГц наблюдается отрицательное поглощение. Появление последнего может свидетельствовать о перераспределении (перекачке) энергии. На этом эффекте могут быть созданы датчики Э/М излучения.

Заключение

В работе показан нетепловой характер возникающего излучения - оно вызвано спин-инжекционными переходами (т.н. динамическое излучение). Обнаружена конкуренция между возникающим динамическим излучением и тепловым. Рассмотрены перспективы создания детектора ТГц излучения на основе излучателя, включенного по «обратной схеме».

Работа (получение НП и СЭМ) выполнена в рамках Госзадания ФНИЦ «КиФ» РАН.

Библиографические ссылки

1. Fert A. *Europhys. News* 2003; 34(6): 227.
2. Grunberg P. *Rev. Mod. Phys.* 2008; 80: 1531.
3. Гуляев Ю. *УФН* 2009; 179: 359.
4. Звездин А.К. и др. *УФН* 2008; 178: 436.
5. Walowski J. *J. Ap. Phys.* 2016; 120: 140901.
6. Fernand-Pacheco A. *Nature Com.* 2017; 8: 15756.
7. Dhillon S. *J. Phys. D*: *Ap Ph.* 2017; 50: 363001.
8. Гуляев Ю.В. *РЭ* 2003; 48(9): 1030.
9. Martin C.R. *Science* 1994; 266: 1961.
10. Давыдов А. *Электрохим.* 2016; 52(9): 905.
11. Kadigrobov A.//Europhys.Lett.2004 V. 67, P. 948.
12. Гуляев Ю. *Письма в ЖЭТФ* 2007; 86(5): 381.
13. Zakharchenya B. *Sov. Phys.Usp.*1982; 25: 143.
14. Гуляев Ю.В. *Письма в ЖЭТФ* 2019; 45(6): 27.

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР СЕРЕБРА

А.Д. Замковец[1)], Л.В. Баран[2)], А.С. Кузьмицкая[3)],
В.В. Малютина-Бронская[3)], И.Ю. Фролов[3)]
[1)]*Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,*
пр. Независимости 68-2, Минск 220072, Беларусь, a.zamkovets@dragon.bas-net.by
[2)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, brlv@mail.ru
[3)]*ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»,*
пр. Независимости 68, Минск 220072, Беларусь, malyutina@oelt.basnet.by

Исследованы оптические и электрофизические свойства изготовленных вакуумным испарением и подвергнутым отжигу при температурах 145 и 195ºС наноструктур серебра. Все образцы характеризуются наличием в видимом диапазоне выраженной полосы поверхностного плазмонного резонанса поглощения и представляют собой плотноупакованные монослои наночастиц, средние размеры которых увеличиваются от ~ 10-12 нм в свежеприготовленных образцах до ~ 30 и 40 нм в отожженных. Обсуждается влияние на спектральные характеристики образцов различных факторов, в том числе оксидных включений, наличие которых косвенно подтверждается электрофизическими измерениями.

Ключевые слова: наночастицы серебра; поверхностный плазмонный резонанс; ближнее поле; вольт-амперная характеристика.

EFFECT OF ANNEALING ON THE OPTICAL AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF SILVER NANOSTRUCTURES

A.D. Zamkovets[1)], L.V. Baran[2)], A.S. Kuz'mitskaya[3)],
V.V. Malyutina-Bronskaya[3)], I.Yu. Frolov[3)]
[1)]*Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,*
68-2 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus, a.zamkovets@dragon.bas-net.by
[2)]*Belarusian State University, brlv@mail.ru*
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus
[3)]*SSPA «Optics, optoelectronics and laser technology»,*
Nezavisimosti Ave., 68, 220072, Minsk, Belarus, malyutina@oelt.basnet.by

The optical and electrophysical properties of silver nanostructures fabricated by vacuum evaporation and annealed at temperatures of 145 and 195°C have been studied. All samples are characterized by the presence of a pronounced band of surface plasmon absorption resonance in the visible range and are close-packed monolayers of nanoparticles, the average size of which increases from ~ 10–12 nm in freshly prepared samples to ~ 30 and 40 nm in annealed ones. The effect of various factors on the spectral characteristics of samples, containing oxide inclusions, the presence of which is indirectly confirmed by electrophysical measurements, is discussed.

Keywords: silver nanoparticles; surface plasmon resonance; near field; volt-ampere characteristic.

Введение

Наноструктуры, в составе которых содержатся наночастицы благородных металлов, привлекают внимание многих исследователей [1]. Для серебра, по сравнению с другими благородными металлами, достигается наиболее высокая добротность полосы поверхностного плазмонного резонанса поглощения (ППРП) [2]. Несмотря на наличие большого числа работ, посвященных изучению оптических и электрофизических свойств нано- и микроструктур серебра, вопросы установления взаимосвязи морфологии таких структур с их оптическими и электрофизическими свойствами изучены недостаточно. Между тем, установление подобной взаимосвязи может быть полезным при разра-

ботке функциональных оптоэлектронных элементов, например, сенсоров, в которых предполагается использование эффектов ближнего поля для управления электрофизическими характеристиками.

Методы исследования

Экспериментальные образцы изготавливались вакуумным испарением и последующей конденсацией атомов серебра на стеклянных подложках при комнатной температуре. Спектральные характеристики образцов записывались на спектрофотометре «Cary 500». Морфология поверхности пленок исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа NEXT II (ООО «НТ-МДТ», Россия) в режиме амплитудно-частотной модуляции методом постоянной силы [3]. Использовались бесконтактные суперострые кремниевые кантилеверы вискерного типа с радиусом кривизны кончика иглы не более 3 нм. Измерение вольтамперных характеристик (ВАХ) структур Ag/стекло проводилось с помощью автоматизированного базового лазерного испытательного комплекса. Отжиг образцов производился в сушильном шкафу с выдержкой в течение 30 минут при максимальной температуре (соответственно при 145 и 195ºС).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены нормированные спектры оптической плотности наноструктур серебра до и после отжига. Как видно из данного рисунка, все образцы характеризуются наличием в видимом диапазоне выраженной полосы ППРП. Приведенные на рис. 1 спектры типичны для 3 групп из 9 исследованных образцов (3 свежеприготовленных и по 3 отожженных при различных температурах). Отличия в спектральном положении максимумов полос ППРП для образцов одной группы не превышали 10-20 нм. Максимум полосы ППРП свежеприготовленной пленки Ag располагается на длине волны 525 нм.

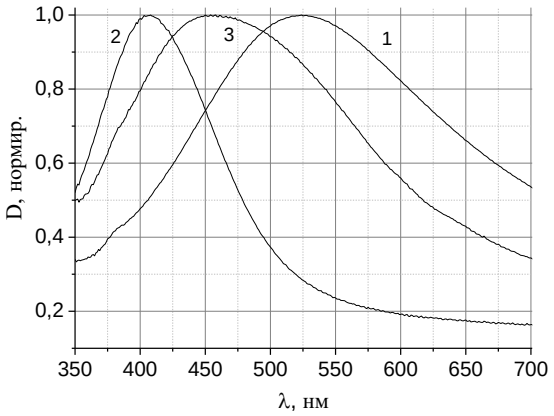


Рис. 1. Нормированные спектры оптической плотности наноструктур серебра на стеклянных подложках до отжига (1) и после отжига при температуре 145 (2) и 195ºС (3)

После отжига при температуре 145ºС происходит коротковолновый сдвиг максимума ППРП до $\lambda \approx 410$ нм. Подобный сдвиг отмечается в литературе [4]. Увеличение температуры отжига до 195ºС сопровождается длинноволновым сдвигом максимума ППРП, который, тем не менее, является коротковолновым относительно неотожженной пленки.

На рис. 2 приведены АСМ-изображения рельефа поверхности данных пленок.

Средние размеры частиц в свежеприготовленных пленках серебра составляют 10-12 нм. При этом частицы плотно упакованы в монослое. Проведение отжига приводит к увеличению средних латеральных размеров частиц в образцах до ~ 20-30 нм, а затем к их дальнейшему укрупнению до ~ 35-40 нм. При этом неоднородность поверхности не сильно возрастает. Это может свидетельствовать об отличии формы наночастиц от сферической, о некоторой «сплюснутости» частиц.

Связанное с укрупнением частиц в процессе отжига уменьшение их количества в монослое может являться одной из причин коротковолнового спектрального сдвига максимума полосы ППРП отожженной пленки относительно максимума свежеприготовленной. На спектральное положение максимума полосы

ППРП могут оказывать влияние и другие факторы. Это наличие оксидных оболочек в наночастицах, а также проявление латеральных электродинамических взаимодействий между плотноупакованными металлическими наночастицами [2, 5]. Можно ожидать, что в нашем случае имеет место конкуренция всех перечисленных факторов.

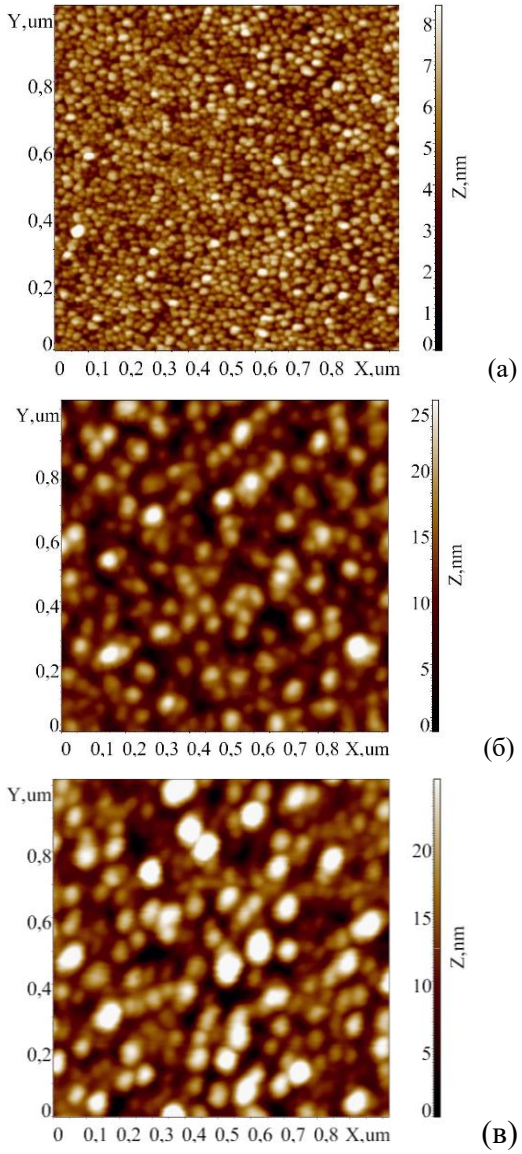


Рис. 2. АСМ-изображения рельефа поверхности пленок серебра: а – свежеосажденной; б и в – после отжига при температуре 145 и 195°С соответственно

На рис. 3 приведены продольные вольт-амперные характеристики (ВАХ) свежеприготовленной (кривая 1) и отожженных пленок серебра при температурах 145 и 195°С (кривые 2 и 3 соответственно). Анализируя рис. 3, можно отметить, что для всех образцов повышение напряжения приводит к увеличению величины тока. При этом наблюдаются значительные скачки значений тока, которые в меньшей степени выражены для свежеприготовленного образца и усиливаются для отожженных.

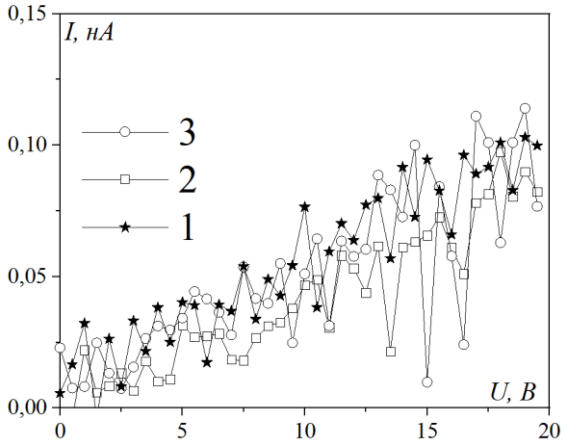


Рис. 3. ВАХ пленок серебра: 1 – свежеосажденной; 2 и 3 – после отжига при температуре 145 и 195°С соответственно

Наблюдаемый вид ВАХ может быть обусловлен тем, что уже для свежеприготовленной структуры окислительные процессы могут способствовать изолированности наночастиц серебра. Далее в процессе отжига могут формироваться неоднородные частицы большего размера, содержащие в своем составе оксидные включения. Результат, представленный на рис.3, можно считать косвенным подтверждением влияния на спектральные характеристики исследованных систем таких включений.

Заключение

Установлено, что отжиг даже при относительно небольших температурах (до 200°С) позволяет существенно влиять на спектральные и морфологические характеристики наноструктур серебра. При этом, для открытых пленок малой эффективной толщины (менее 10 нм) значительное влияние на оптические и элек-

трофизические свойства могут оказывать окислительные процессы.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке ФФИ РБ (проект Ф23В-007).

Библиографические ссылки

1.Климов В.В. Наноплазмоника. М.: Физматлит; 2009. 480 с.
2. Kreibig U., Volmer M. Optical Properties of Metal Clusters. Berlin.: Springer; 1995. 533p.
3. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии, Москва: Техносфера; 2004. 144 с.
4. Westphalen M., Kreibig U., Rostalski J, Lüth H., Meissner D. Metal cluster enhanced organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2000; 61(1): 97-105.
5. Замковец А.Д., Качан С.М., Понявина А.Н. Высокий сенсорный потенциал самоорганизующихся металлических наноструктур. *Сенсорная электроника и микросистемные технологии* 2008; (4): 74-79.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ MgO НА СТРУКТУРУ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОЙ КЕРАМИКИ HfZrCeYO

С.П. Зенкин, А.В. Гайдайчук, В.А. Булах, С.А. Линник
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
пр. Ленина 30, Томск 634050, Россия,
zen@tpu.ru, gaydaychuk@tpu.ru, vladabulakh@tpu.ru, linniksa@tpu.ru

Исследована эквимолярная система HfO_2–ZrO_2–Y_2O_3–CeO_2 с добавлением MgO в качестве пятого компонента. Обнаружено, что система HfZrCeY(Mg)O сохраняет единую кристаллическую структуру ГЦК вплоть до концентрации MgO = 31.9 мол.%. Кроме того, показано, что добавление MgO в близком к эквимолярному составу HfZrCeY(Mg)O снижает его механические свойства, такие как твердость и устойчивость к образованию трещин.

Ключевые слова: высокоэнтропийный оксид; магнетронное распыление; тепловые свойства; механические свойства.

EFFECT OF THE MgO ADDITION ON THE STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF THE HIGH ENTROPY HfZrCeYO CERAMICS

Sergei Zenkin, Alexander Gaydaychuk, Vlada Bulakh, Stepan Linnik
National research Tomsk polytechnic university,
30 Lenina Ave., 634050 Tomsk, Russia,
zen@tpu.ru, gaydaychuk@tpu.ru, vladabulakh@tpu.ru, linniksa@tpu.ru

One of the most promising applications of high entropy ceramics is their use as high temperature protective materials. Due to the additional entropic stabilization of the crystal structure, four- and five-element high entropy ceramics exhibit enhanced thermal and mechanical properties. For these applications, one of the most promising high entropy protective oxides are ZrO_2 - and HfO_2 -based protective HEOs. In this article, we study the HfO_2–ZrO_2–Y_2O_3–CeO_2 equimolar system with the addition of MgO as a fifth component. We found that the HfZrCeY(Mg)O system maintains a single FCC crystalline structure up to the MgO concentration = 31.9 mol.%. Additionally, we determined that an addition of MgO at the close-to-equimolar HfZrCeY(Mg)O composition reduces the mechanical properties such as hardness and resistance to crack formation. The synthesized coating can be used as a protective material for high temperature applications, such as the protection of turbine parts.

Keywords: high entropy oxide; magnetron sputtering; thermal properties; mechanical properties.

Введение

На сегодняшний день высокоэнтропийные керамические материалы находят все большее применение в промышленности. Одним из наиболее перспективных применений этих материалов является защита от высоких температур. Благодаря дополнительной энтропийной стабилизации кристаллической структуры они проявляют превосходное сочетание свойств [1]. 4- и 5-элементная высокоэнтропийная керамика обладает повышенными термическими и механическими свойствами, устойчивостью фазовой структуры по сравнению с традиционной высокотемпературной керамикой [2, 3]. Высокоэнтропийная керамика на основе оксидов (ВЭО) является одним из наиболее перспективных материалов среди многообразия высокоэнтропийной керамики, особенно ZrO_2 и HfO_2 [4]. Однако описанные в литературе ВЭО на основе ZrO_2 и HfO_2 часто представляют собой «высокоэнтропийные», а не «энтропийно-стабилизированные» системы. Обычно эти системы имеют нулевую энтальпию смешения $\Delta H_{mix} = 0$, что означает образование идеального твердого раствора без

какой-либо дополнительной стабилизации. Представлено несколько работ о высокоэнтропийной системе HfO_2–ZrO_2–Y_2O_3–CeO_2, которая кристаллизуется в твердый раствор с простой кубической ГЦК-структурой флюорита [4,5]. Однако теплофизические свойства этой системы до сих пор не изучены. Кроме того, неясно, является ли эта система энтропийно-стабилизированной. Поэтому в данной работе проведено исследование влияния эффекта добавления MgO к HfO_2–ZrO_2–Y_2O_3–CeO_2. При нормальных условиях MgO кристаллизуется в структуру, подобную NaCl, и его кристаллизация в твердом растворе со структурой флюорита означала бы энтропийную стабилизацию 5-компонентной системы HfZrCeY(Mg)O. Кроме того, было определено возможное отклонение молярной концентрации MgO, при котором эта стабилизация будет сохраняться.

Материалы и методы

В качестве подложек применялись монокристаллические кремниевые (100) и медные пластины. Перед помещением в вакуумную камеру образцы очищались в кислоте HNO_3 (30%) в течение 5 мин, затем в растворе ацетона и изопропилового спирта под ультразвуковым воздействием, и в деионизированной воде. Пленки ВЭО напылялись с использованием двух круглых несбалансированных магнетронов, оснащенных мишенями HfZr (50/50 ат.%) и CeY (33/66 ат.%). Концентрация Mg контролировалась добавлением дисков Mg в зону эрозии мишени CeY. Электропитание магнетронов осуществлялось импульсным источником постоянного тока частотой 40 кГц (Applied Electronics, Россия). Перед напылением образцы очищались источником ионов Ar^+ с ускоряющим напряжением 3500 В. Базовое давление p_0 в вакуумной камере составляло 8 10^{-4} Па. Пленки ВЭО напылялись на подложку при следующих условиях: напряжение 300-400 В, расстояние от подложки до мишени d_{s-t} = 100 мм, давление аргона 0.3 Па и давление CO_2 0,5 Па. Структурные характеристики покрытий изучались с помощью рентгеновского дифрактометра (Shimadzu XRD 6000) с Cu Kα (λ = 0.154 нм) излучением. Механические свойства пленок измерялись с помощью Nanoindenter G200 (MTS-Agilent). Кривизну образцов измеряли оптическим профилометром (Micro Measure 3D Station, STIL), а напряжение пленки рассчитывали на основе измерений кривизны с использованием формулы Стоуни.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены молярные составы пленок HfZrCeY(Mg)O. Концентрация MgO существенно зависит от количества дисков Mg в зоне эрозии. Сочетание количества дисков Mg в мишени CeY с изменение тока на мишени позволяет настроить элементный состав пленки.

Таблица 1. Полученные составы пленок HfZrCeY(Mg)O

№	HfO_2, %	ZrO_2, %	CeO_2, %	Y_2O_3, %	MgO, %
1	23.1	25.8	24.1	23.8	3.2
2	19.2	22.0	21.3	19.1	18.4
3	18.2	21.7	12.5	15.7	31.9
4	15.2	17.9	14.8	17.6	34.5

Рентгеновские спектры синтезированных пленок представлены на рисунке 1.

Пленки HfZrCeY(Mg)O с концентрацией MgO 3.2 % имеют ту же структуру, что и чистый HfZrCeYO [6], который характеризуется простой кубической структурой Fm-3m с 4 характерными пиками XRD при 2θ = 29.28°, 34.42°, 49.08° и 58.92°, относящимися к кристаллическим ориентациям (111), (200), (220) и (311), соответственно (рис. 1, красная линия). Дальнейшее увеличение концентрации MgO до 18.4 % приводит к исчезновению пика (200) без изменения взаимных интенсивностей других пиков (рис. 1, синяя линия). При более высокой концентрации MgO (31.9 %) обнаруживается асимметрия (111), которая может быть обусловлена остаточными (200) кристаллитами (рис. 1, желтая линия). При 34.5 % MgO обнару-

живается только широкий пик при 2θ = 31.02°, относящийся к гексагональному MgO (рис. 1, зеленая линия). Это может быть результатом аморфизации пленки. Для всех синтезированных пленок не удается обнаружить никаких других пиков, относящихся к структурам тройных оксидов (таких как $Ce_2Hf_2O_7$ или $Y_2Zr_2O_7$).

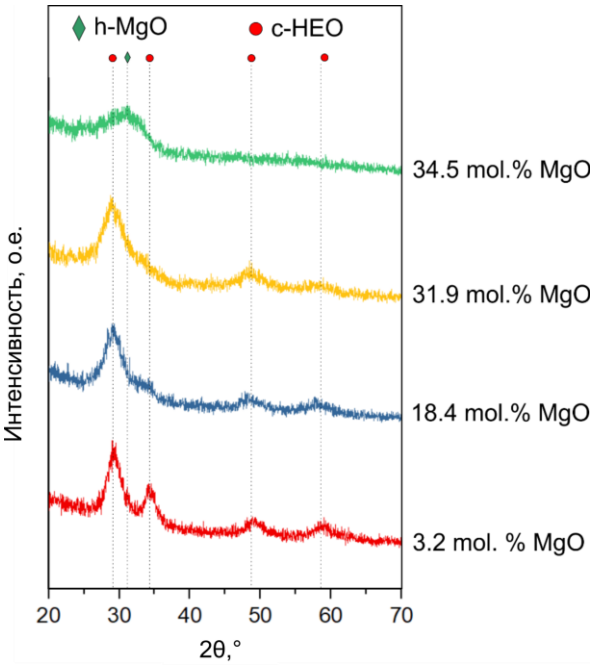


Рис. 1. Рентгеноструктурные спектры высокоэнтропийных пленок HfZrCeY(Mg)O в зависимости от молярной концентрации MgO

Таблица 2. Механические свойства HfZrCeY(Mg)O

№	H, ГПа	E*, ГПа	W_e	σ, ГПа
1	20.4	198.7	65	-1.2
2	18.2	193.4	62	-0.8
3	16.7	185.7	57	-0.9
4	12.9	176.2	55	-0.5

Твердость и модуль Юнга HfZrCeY(Mg)O уменьшаются с увеличением концентрации MgO (табл. 2). Максимальное значение твердости 20.4 ГПа близко к твердости чистого HfZrCeYO [4]. Твердость состава HfZrCeY(Mg)O (18.4 % MgO) примерно на 25 % ниже по сравнению с эквимолярным HfZrCeYO [4]. Добавление Mg также снижает устойчивость системы HfZrCeY(Mg)O к образованию трещин из-за уменьшения соотношения H/E* и упругого восстановления W_e [7].

Все синтезированные пленки имеют относительно низкие напряжения сжатия (меньше 1.2 ГПа), возможно, за счет нанокристаллической структуры.

Заключение

Система HfZrCeY(Mg)O образует твердый раствор с простой кубической (Fm-3m) структурой без образования бинарных оксидов и отсутствием фазового расслоения. Система HfZrCeY(Mg)O сохраняет единую кристаллическую структуру до концентрации MgO = 31.9 %, если другие составляющие оксиды взяты в близком к эквимолярному составу. Механические свойства HfZrCeY(Mg)O пропорционально уменьшаются с концентрацией MgO.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-79-10069.

Библиографические ссылки

1. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia* 2017; 122: 448-511.
2. Gild J., Zhang Y., Harrington T., Jiang S., Hu T., Quinn M.C., et. al. High-entropy metal diborides: a new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics. *Scientific Reports* 2016; 6: 37946.
3. Pogrebnjak A.D., Postolnyi B.A., Kravchenko Y.A., Shipilenko A.P., Sobol O.V., Beresnev V.M., et. al. Structure and properties of (Zr-Ti-Cr-Nb)N multielement superhard coatings. *Journal of Superhard Matererials* 2015; 37: 101-111.
4. Zenkin S., Gaydaychuk A., Mitulinsky A., Linnik S. Tailoring of optical, mechanical and surface properties of high-entropy Hf-Zr-Ce-Y-O ceramic thin films prepared by HiPIMS sputtering. *Surface and Coatings Technology* 2022; 433: 128164.
5. Gild J., Samiee M., Braun J.L., Harrington T., Vega H., Hopkins P.E., et al. High-entropy fluorite oxides, *Journal of the European Ceramic Society* 2018**;** 38: 3578-3584.
6. Pak A.Y., Sotskov V., Gumovskaya A. A., Vassilyeva Y.Z., Bolatova Z.S., Kvashnina Y.A., et al. Machine learning-driven synthesis of TiZrNbHfTaC5 high-entropy carbide. *Npj Computational Materials* 2023; 9(1): 7.
7. Musil J. Hard nanocomposite coatings: thermal stability, oxidation resistance and toughness. *Surface and Coatings Technology* 2012; 207: 50-65.

ДЕГРАДАЦИЯ НАНОСТРУКТУР PbS, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ

С.П. Зимин[1), 2)], М.С. Тиванов[3)], Н.Н. Колесников[4)], И.И. Амиров[1)], Л.А. Мазалецкий[1), 2)], В.В. Наумов[1)], Л.С. Ляшенко[3)], О.В. Королик[3)]
[1)]*Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН, ул. Университетская 21, Ярославль 150007, Россия, zimin@uniyar.ac.ru*
[2)]*Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, ул. Советская 14, Ярославль 150003, Россия, zimin@uniyar.ac.ru*
[3)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, tivanov@bsu.by*
[4)]*ФГБУН Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, ул. Академика Осипьяна 2, Черноголовка 142432, Россия, nkolesn@issp.ac.ru*

Изучены процессы временной деградации незащищенных наноструктур сульфида свинца при хранении в воздушной атмосфере в течение двух лет. Наноструктуры сложной архитектуры были сформированы на поверхности кристаллов сульфида свинца методом ионно-плазменной обработки. Наноструктуры имели ступенчатое строение с крестообразным основанием и квазисферической свинцовой каплей на вершине. Величина поверхностной плотности наноструктур находилась в интервале $(5\text{-}6)\times10^9$ см$^{-2}$. Методами растровой электронной микроскопии показано изменение наноструктурированной поверхности через один год и полное разрушение ансамбля наноструктур через два года хранения. Проведен анализ изменений в спектрах зеркального оптического отражения и спектрах комбинационного рассеяния света.

Ключевые слова: сульфид свинца; ионно-плазменная обработка; наноструктуры; деградация со временем; спектры оптического отражения.

DEGRADATION OF PbS NANOSTRUCTURES FORMED BY THE METHOD OF ION-PLASMA TREATMENT

Sergey Zimin[1), 2)], Mikhail Tivanov[3)], Nikolai Kolesnikov[4)], Ildar Amirov[1)], Leonid Mazaletskiy[1), 2)], Viktor Naumov[1)], Liudmila Lyashenko[3)], Olga Korolik[3)]
[1)]*Yaroslavl Branch of the K.A.Valiev Institute of Physics and Technology, Russian Academy of Sciences, 21 Universitetskaya Str., 150007 Yaroslavl, Russia, zimin@uniyar.ac.ru*
[2)]*P.G. Demidov Yaroslavl State University, 14 Sovetskaya Str., 150003 Yaroslavl, Russia, zimin@uniyar.ac.ru*
[3)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, tivanov@bsu.by*
[4)]*Osipyan Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, 2 Academician Osipyan Str., 142432 Chernogolovka, Russia, nkolesn@issp.ac.ru*

The processes of temporary degradation of unprotected lead sulfide nanostructures during storage in an air atmosphere for two years have been studied. Complex architecture nanostructures were formed on the surface of lead sulfide crystals by ion-plasma treatment. The nanostructures had a stepped structure with a cruciform base and a quasi-spherical lead drop at the top. The value of the surface density of nanostructures was in the range $(5\text{-}6)\times10^9$ cm^{-2}. Scanning electron microscopy showed the change in the nanostructured surface after one year and the complete destruction of the ensemble of nanostructures after two years of storage. Changes in the spectra of specular optical reflection and Raman scattering spectra are analyzed.

Keywords: lead sulfide; ion-plasma treatment; nanostructures; degradation over time; optical reflection spectra.

Введение

Сульфид свинца (PbS) в объемном состоянии является узкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны

0.41 эВ и активно используется в оптоэлектронных системах ИК-диапазона. Формирование наноструктур на основе PbS позволяет расширить диапазон функциональных возможностей материала для создания принципиально новых приборных структур, описанных в обзоре [1].

Известно [2, 3], что объемный PbS подвержен процессам окисления, что становится критически важным при переходе к малым размерам [4, 5]. Наноструктуры PbS также могут деградировать за счет диффузионных процессов и релаксации неравновесных состояний, что делает важным изучение процессов их разрушения в различных условиях.

В нашей работе [6] сообщалось о формировании наноструктур при ионно-плазменной обработке кристаллов PbS и об оптических свойствах полученной наноструктурированной поверхности. Целью настоящей работы явилось изучение деградации таких наноструктур при их хранении в воздушной атмосфере продолжительностью до двух лет.

Материалы и методы исследования

Монокристаллы PbS были выращены методом вертикальной зонной плавки в среде аргона. Наноструктурирование поверхности осуществлялось в реакторе высокоплотной аргоновой плазмы высокочастотного индукционного разряда (13.56 МГц) низкого давления. Параметры роста кристаллов и ионно-плазменной обработки описаны в [6, 7]. Энергия ионов Ar+ составляла ~200 эВ, плазменная обработка проводилась в два последовательных этапа продолжительностью 2 и 3 мин.

Хранение образцов PbS осуществлялось в атмосфере воздуха при температуре 21±2 ºС при атмосферном давлении 750±10 мм рт. ст. Исследование физических характеристик образцов проводилось после проведения ионно-плазменной обработки, а также через один и два года хранения.

Морфология поверхности исследовалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Supra 40 (Carl Zeiss). Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались со спектральным разрешением не хуже 3 $см^{-1}$ на конфокальном спектрометре Nanofinder HE (LOTIS TII). Для возбуждения КРС использовалось непрерывное лазерное излучение (532 нм) оптической мощностью ~200 мкВт, сфокусированное в пятно диаметром ~0.6 мкм. Спектры зеркального оптического отражения регистрировались со спектральным разрешением не хуже 5 нм в неполяризованном свете на спектрофотометре Photon RT (Essent Optics). Размер пучка оптического излучения на поверхности образца составлял около 5 × 5 мм.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показана морфология поверхности кристаллов PbS непосредственно после плазменного наноструктурирования (рис. 1a) и ее изменения через 1 (рис. 1b) и 2 года хранения (рис. 1c).

Анализ морфологии поверхности и архитектуры наноструктур после плазменной обработки PbS проведен в [6]. Наноструктуры имели ступенчатое строение с крестообразным основанием и квазисферической свинцовой каплей на вершине. Высота наноструктур достигала 140 нм, размеры свинцовых капель на вершине варьировались в пределах 25-70 нм. Величина поверхностной плотности наноструктур была однородна по поверхности и находилась в интервале $(5\text{-}6)\times10^9$ $см^{-2}$.

После хранения в течение одного года произошло существенное изменение морфологии поверхности (рис. 1b). Наблюдается переход ступенчатых наноструктур сложной архитектуры в капли полусферической формы со свинцовой шапкой на вершине. Поверхностная плотность наноструктур осталась прежней и на разных участках поверхности соответствовала интервалу $(5\text{-}6)\times10^9$ $см^{-2}$. Полное разрушение ансамбля наноструктур произошло после двух лет хранения (рис. 1c) – на поверхности отсутствует упорядоченность

структурных элементов на нано- и микрометровых масштабах.

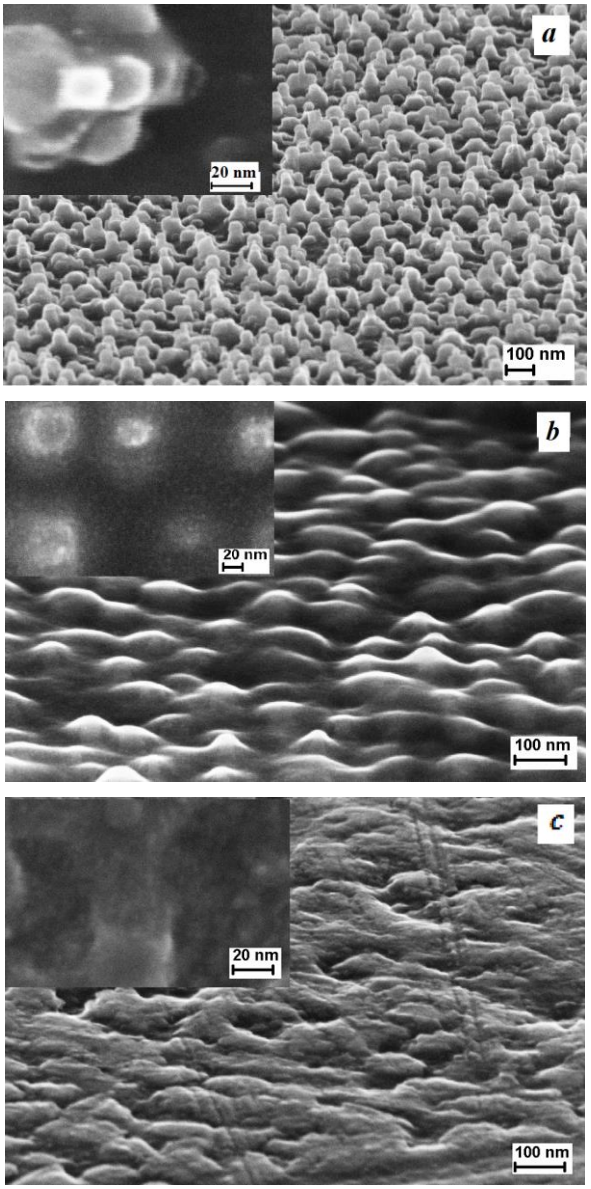


Рис. 1. Морфологии поверхности кристаллов PbS: *a* – после формирования наноструктур, *b* – через 1 год, *c* – через 2 года. Изображения получены при наклоне 70º, на вставках показаны снимки при угле наклона 0º

На спектральных зависимостях коэффициента зеркального отражения (рис. 2) исходной поверхности кристаллов присутствуют выраженные широкие пики на 365 нм (E_1) и на 690 нм (E_2), приписываемые сульфиду свинца [6], изменений спектров после хранения кристаллов не наблюдается. Наноструктурирование поверхности кристаллов PbS приводит к существенным изменениям спектров зеркального отражения – после обработки плазмой исчезают характерные для PbS пики E_1 и E_2, уменьшается значение коэффициента зеркального отражения во всем исследованном диапазоне.

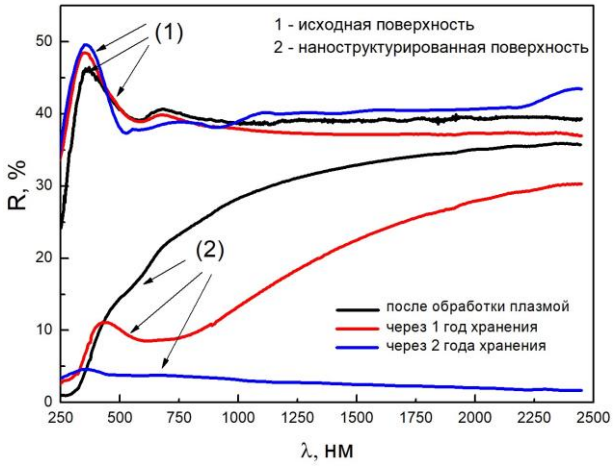


Рис. 2. Спектры зеркального оптического отражения кристаллов PbS

После года хранения коэффициент зеркального отражения наноструктурированной поверхности PbS значительно уменьшается в области длин волн свыше 450 нм, фактически не меняясь в интервале 250-450 нм, что приводит к формированию пика в районе 445 нм. В течение последующего года хранения происходит ещё более значительное уменьшение коэффициента зеркального отражения наноструктурированной поверхности в области длин волн свыше 365 нм, что может свидетельствовать об интенсификации процесса деградации наноструктур на поверхности. Такое уменьшение коэффициента зеркального отражения приводит к практически полной утрате отражающей способности исследуемой поверхности в диапазоне 250-2500 нм с формированием малоинтенсивного (~5 %) размытого максимума в районе 365 нм, который может быть приписан сульфиду свинца (E_1). Полученная в итоге старения наноструктурированной поверхности PbS спектральная зависимость коэффициента зеркального отражения по форме близка к аналогичной характеристике для пленок PbO [8], но по абсолютной величине в не-

сколько раз меньше, что может быть объяснено негладкой поверхностью.

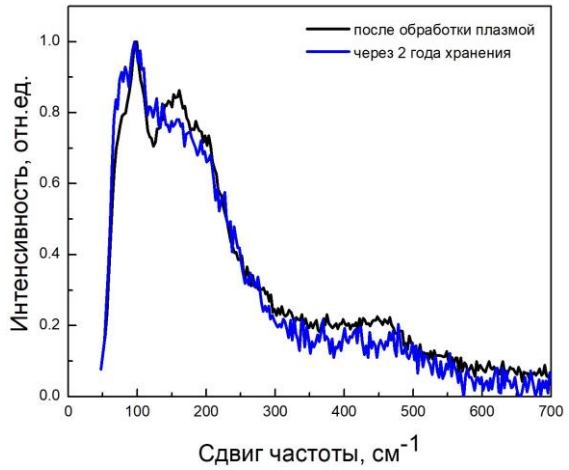


Рис. 3. Спектры КРС для кристаллов PbS

Методом спектроскопии КРС в работе [6] нами было показано, что наноструктурирование аргоновой плазмой поверхности PbS вероятно приводит к интенсификации процессов окисления с образованием оксидных фаз свинца. Сопоставление нормированных на максимум КРС спектров PbS, полученных после обработки поверхности в плазме и после хранения на воздухе в течение двух лет, указывает на некоторое перераспределение интенсивности пиков (рис.3). Для состаренной в течение двух лет поверхности PbS интенсивность КРС в области 155-161 см$^{-1}$ (связана с PbS [9]) снизилась, а в областях ~ 72 см$^{-1}$ и ~130 см$^{-1}$ возросла. Поскольку линии КРС в районе 72 см$^{-1}$ и 130 см$^{-1}$ связывают с различными модификациями PbO [10], то результаты КРС косвенно свидетельствуют о формировании оксидных фаз свинца.

Заключение

Результаты работы свидетельствуют об происходящих в воздушной атмосфере активных процессах разрушения наноструктур, сформированных методом ионно-плазменной обработки на поверхности кристаллов PbS, приводящих к существенным изменениям оптических свойств наноструктурированной поверхности.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ЯФ ФТИАН им. К.А.Валиева РАН тема № FFNN-2022-0017; государственного задания ИФТТ РАН тема FFWE-2022-0003; ГПНИ РБ «Материаловедение, новые материалы и технологии».

Библиографические ссылки:

1. Mamiyev Z., Balayeva N.O. PbS nanostructures: A review of recent advances. *Materials Today Sustainability* 2023; 21: 100305.
2. Egerton R.F., Juhasz C. The effect of oxygen on epitaxial PbTe, PbSe and PbS films. *Thin Solid Films* 1969; 4(4): 239-253.
3. Зюбин А.С., Зюбина Т.С., Яшина Л.В., Штанов В.И. Хемосорбция кислорода на поверхности PbS (001): квантово-химическое моделирование. *Журнал неорганической химии* 2008; 53: 124-130.
4. Zhang Y., Zherebetskyy D., Bronstein N.D., Barja S., Lichtenstein L., Alivisatos A.P. et al. Molecular oxygen induced in-gap states in PbS quantum dots. *ACS Nano* 2015; 9(10): 10445-10452.
5. Садовников С.И., Кожевникова Н.С., Ремпель А.А. Окисление нанокристаллического сульфида свинца на воздухе. *Журнал неорганической химии* 2011; 56(12): 1951-1957.
6. Зимин С.П., Колесников Н.Н., Тиванов М.С., Ляшенко Л.С., Амиров И.И., Наумов В.В. и др. Влияние наноструктурирования поверхности кристаллов сульфида свинца в плазме на спектры оптического отражения. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* 2022; (2): 51-57.
7. Zimin S.P., Kolesnikov N.N., Amirov I.I., Naumov V.V., Gorlachev E.S., Kim S. et al. Variation of surface nanostructures on (100) PbS single crystals during argon plasma treatment. *Crystals* 2022; 12(1): 111.
8. Suganya M., Balu A.R., Usharan K. Role of substrate temperature on the growth mechanism and physical properties of spray deposited lead oxide thin films. *Materials Science-Poland* 2014; 32: 448-456.
9. Baranov A.V., Bogdanov K.V., Ushakova E.V., Cherevkov S.A., Fedorov A.V., Tscharntke S. Comparative analysis of Raman spectra of PbS macro and nanocrystals. *Optics and Spectroscopy* 2010; 109(2): 268-271.
10. Semeniuk O., Csik A., Koke´nyesi S., Reznik A. Ion-assisted deposition of amorphous PbO layers. *Journal of Materials Science* 2017; 52(13): 7937-7946.

АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ Al-Mg-B, СФОРМИРОВАННЫЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

Ю.Ф. Иванов, В.В. Шугуров, И.И. Ажажа, Е.А. Петрикова, О.С. Толкачев
Институт сильноточной электроники СО РАН,
пр. Академический 2/3, Томск 634055, Россия, yufi55@mail.ru, shugurov@inbox.ru, vanya.azhazha@gmail.com, elizmarkova@yahoo.com, ole.ts@mail.ru

Методом ионно-плазменного высокочастотного напыления (магнетронное ВЧ-осаждение в условиях ионно-плазменного ассистирования при использовании генератора газовой (аргон) плазмы «ПИНК») на поверхности высокоэнтропийного сплава CoFeCrMnNi неэквиатомного состава сформированы борсодержащие покрытия элементного состава Al-Mg-B и Al-Mg-Ti-B толщиной 3 мкм. Методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии установлено, что покрытия являются аморфно-кристаллическими, т.е. содержат наноразмерные (1.5-2 нм) островки кристаллической фазы, расположенные в аморфной матрице. Показано, что осаждение покрытия сопровождается формированием в слое подложки (высокоэнтропийный сплав), примыкающем к покрытию, нанокристаллической структуры с размером кристаллитов 30-40 нм. На границах кристаллитов выявлены частицы борида железа состава FeB, что указывает на проникновение бора в подложку. Размеры частиц борида железа 5-8 нм. Показано, что твердость покрытия элементного состава Al-Mg-B H = 10.1 ГПа, параметр износа (величина, обратная износостойкости) $k = 4 \cdot 10^{-6}$ мм^3/Нм; коэффициент трения $\mu = 0.15$. Твердость покрытия элементного состава Al-Mg-Ti-B H = 11 ГПа, параметр износа (величина, обратная износостойкости) $k = 4 \cdot 10^{-7}$ мм^3/Нм, коэффициент трения $\mu = 0.12$.

Ключевые слова: аморфно-кристаллические материалы; пленки и покрытия; ионно-плазменный метод; бориды; структура; свойства.

AMORPHOUS-CRYSTALLINE COATINGS BASED ON Al-Mg-B FORMED BY THE ION-PLASMA METHOD

Yu.F. Ivanov, V.V. Shugurov, I.I. Azhazha, E.A. Petrikova, O.C. Tolkachev
Institute of High-Current Electronics SB RAS, 2/3 Akademicheskiy Ave., 634055 Tomsk, Russia, yufi55@mail.ru, shugurov@inbox.ru, vanya.azhazha@gmail.com, elizmarkova@yahoo.com, ole.ts@mail.ru

Borides and boron-containing materials have found wide application in nuclear power engineering, which is due to the large thermal neutron capture cross section of boron atoms. In addition, surfaces doped with the 10B isotope can be used for problems of neutron physics, in the creation of neutron detectors, or for biological protection. The purpose of this work is to analyze the results obtained in the study of the structure, elemental and phase composition of boron-containing coatings obtained on the surface of a high-entropy alloy (HEA) by a complex method. The HEA CoFeCrMnNi of non-equiatomic composition (25.2Co, 15.1Cr, 37.8Fe, 3.4Mn, 16.3Ni; at.%) was used as the substrate material. Before deposition of the coating, the surface of the samples was mechanically ground and polished; after being placed in the installation chamber and subsequent pumping, it was additionally briefly (15 min.) cleaned with argon plasma. Formation of boron-containing coatings with a thickness of 3 μm by the method of ion-plasma high-frequency sputtering (magnetron rf deposition under conditions of ion-plasma assistance during the collection of the gas (argon) plasma generator "PINK"). Targets with a diameter of 200 mm from $AlMgB_{14}$ powder and a mixture of powders (50/50) $AlMgB_{14}$ + TiB_2 were subjected to sputtering. Studies of the coating structure and the adjacent substrate layer were studied by electron microscopy. The strength properties of the coating were characterized by hardness measured at a load of 30 mN. The tribological properties of the coatings were characterized by the wear parameter and the friction coefficient measured under dry friction conditions at room temperature. Using transmission electron diffraction microscopy, it was found that the coatings, regardless of the elemental composition, are amorphous-crystalline, i.e. contain nanosized (1.5-2 nm) islands of the crystalline phase located in an amorphous matrix. It is shown that the deposition of a coating is accompanied by the formation in the substrate layer (high-entropy alloy) adjacent to the coating of a nanocrystalline structure with a crystallite size of 30-40 nm. At the boundaries of the crystallites, particles of iron boride of composition FeB were revealed, which indicates the penetration of boron into the substrate. The particle size of iron boride is 5-8 nm. It is shown that the hardness of the coating of elemental composition Al-Mg-B H = 10.1 GPa, the wear parameter (reciprocal value of wear resistance)

k = $4 \cdot 10^{-6}$ mm^3/N m; friction coefficient μ = 0.15. The hardness of the coating of the elemental composition Al-Mg-Ti-B H = 11 GPa, the wear parameter (the reciprocal of wear resistance) k = $4 \cdot 10^{-7}$ mm^3/N m; friction coefficient μ= 0.12.

Keywords: amorphous-crystalline materials; films and coatings; ion-plasma method; borides; structure; properties.

Введение

Бориды и борсодержащие материалы в настоящее время нашли широкое применение в атомной энергетике большинства промышленно развитых стран. Это обусловлено большим сечением захвата тепловых нейтронов у атомов бора [1]. Кроме этого, легированные изотопом 10B поверхности могут применяться для задач нейтронной физики, при создании детекторов нейтронов или для биологической защиты [2]. Сдерживающими факторами широкого использования в промышленности существующих методик формирования борсодержащих слоев являются длительность (несколько десятков часов) и высокая температура (1273–1473 К) процесса, формирование грубых включений боридов, снижающих механические свойства материала, низкий уровень экологичности, а также взрывоопасность процесса. В отдельных случаях экономически более выгодным является формирование борсодержащих покрытий.

Целью настоящей работы является анализ результатов, полученных при исследовании структуры, элементного и фазового состава, прочностных и трибологических свойств борсодержащих покрытий, полученных комплексным ионно-плазменным методом.

Материалы и методы исследования

В качестве материала подложки использовали высокоэнтропийный сплав (ВЭС) CoFeCrMnNi нестехиометрического состава (25.2Co, 15.1Cr, 37.8Fe, 3.4Mn, 16.3Ni, ат. %) [3]. Образцы имели форму пластинок размерами 10x10x5 мм. Перед формированием покрытия поверхность образцов (подложки) механически шлифовали и полировали; после помещения в рабочую камеру установки и последующего вакуумирования – дополнительно кратковременно (15 мин.) очищали плазмой аргона. Процесс формирования покрытия осуществляли на установке «КОМПЛЕКС» [4].

Были изготовлены мишени диаметром 200 мм из порошков элементного состава Al-Mg-B и Al-Mg-Ti-B [5, 6]. Для интенсификации процесса распыления мишени был использован генератор газовой плазмы «ПИНК». С его помощью в рабочей вакуумной камере создавалась объемная аргоновая плазма. При подаче ВЧ потенциала на мишень ионы аргона извлекались из плазмы и бомбардировали мишень, производя ее интенсивное распыление.

Исследования структуры покрытий и прилегающего слоя подложки изучали методами электронной дифракционной микроскопии (прибор JEOL JEM-2100F, Япония). Прочностные свойства покрытия характеризовали твердостью, измеренной при нагрузке 30 мН (прибор DUH-211S, Shimadzu, Япония). Трибологические свойства покрытий характеризовали параметром износа и коэффициентом трения, измеренными в условиях сухого трения при комнатной температуре (прибор Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester, TRIBOtechnic, Франция).

Результаты и их обсуждение

Методами энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа установлено, что сформированные на поверхности образцов ВЭС покрытия имеют следующий химический состав (ат. %): $AlMgB_{14}$ 94B-2.2Mg-2.2Al и ($AlMgB_{14}$ + TiB_2) 91.9B-3.7Mg-0.7Al-1.6Ti (остальное – захватываемые микроанализатором элементы подложки). Покрытия, не зависимо от элементного состава, являются аморфными, о чем свидетельствуют микроэлек-

тронограммы, имеющие два размытых гало (рис. 1).

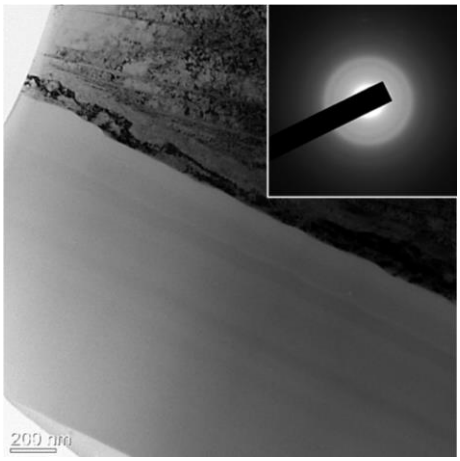


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия состава $AlMgB_{14}$+TiB_2, сформированного на ВЭС

Методами прямого разрешения кристаллической решетки установлено, что покрытие можно отнести к аморфно-кристаллическим материалам, т.к. оно содержит области размерами (1.5-2.5) нм, в которых выявляются атомные ряды, т.е. имеющие кристаллическую структуру (рис. 2).

Формирование покрытия сопровождается наноструктурированием (35-40 нм) поверхностного слоя подложки толщиной до 100 нм и выделением частиц борида железа состава FeB размерами 5-8 нм (рис. 1).

Установлено, что твердость покрытия элементного состава Al-Mg-B H = 10.1 ГПа, параметр износа (величина, обратная износостойкости) $k = 4 \cdot 10^{-6}$ мм^3/Н м; коэффициент трения $\mu = 0.15$. Твердость покрытия элементного состава Al-Mg-Ti-B H = 11 ГПа, параметр износа (величина, обратная износостойкости) $k = 4 \cdot 10^{-6}$ мм^3/Н м; коэффициент трения $\mu = 0.12$.

Заключение

Разработана методика и сформированы борсодержащие покрытия, обладающие аморфно-кристаллической структурой,

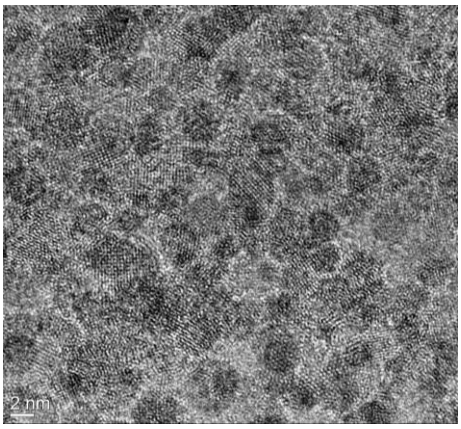


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия состава $AlMgB_{14}$

характеризующиеся высокой твердостью и весьма низким коэффициентом трения.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 19- 19-00183, https://rscf.ru/project/19-19-00183/.

Библиографические ссылки

1. Ворошнин Л.Г., Ляхович Л.С. Борирование стали. Москва: Металлургия; 1978. 238 с.
2. Polo M.C., Martinez E., Esteve J., Andujar J. Micromechanical properties of BN and B–C–N coatings obtained by r.f. plasma-assisted CVD. *Diamond and Related Materials* 1999; 8(2-5): 423-427.
3. Громов В.Е., Коновалов С.В., Иванов Ю.Ф., Осинцев К.А., Шлярова Ю.А., Семин А.П. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов. Новокузнецк: Изд-во СибГИУ; 2022. 230 с.
4. Devyatkov V.N., Ivanov Yu.F., Krysina O.V., Koval N.N., Petrikova E.A., Shugurov V.V. Equipment and processes of vacuum electron-ion plasma surface engineering. *Vacuum* 2017; 143: 464-472.
5. Nikitin P.Yu., Matveev A.E., Zhukov I.A. Energy-effective $AlMgB_{14}$ production by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) using the chemical furnace as a source of heat energy. *Ceramics International* 2021; 47(15): 21698-21704.
6. Nikitin P., Zhukov I., Tkachev D., Abzaev Yu., Marchenko E., Vorozhtsov A. Experimental and Theoretical Study of Ultra-Hard AlMgB14-TiB2 Composites: Structure, Hardness and Self-Lubricity. *Materials* 2022; 15(23): 8450.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МЕДИ, КРЕМНИЯ И УГЛЕРОДА НА МИКРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ TiAlN ДЛЯ КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

С.В. Константинов[1)], И.В. Чижов[2)], В.А. Зайков[2)]
[1)] *Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем имени Севченко, ул. Курчатова 7, Минск 220045, Беларусь, svkonstantinov@bsu.by*
[2)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, igorchizhovwork@gmail.com, zaikov@bsu.by*

Методом реактивно магнетронного распыления сформированы наноструктурированные покрытия нитрида титана-алюминия TiAlN, нитрида и карбонитрида с добавлением меди Cu – TiAlCuCN, TiAlCuN, а также покрытия TiAlSiCN, TiAlSiN с добавлением кремния Si. Для контроля и управления процессом нанесения покрытий методом реактивного магнетронного распыления использовался разработанный модульный комплекс управления расходом газов (МКУРГ). Средствами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изучена структура и морфология сформированных покрытий. Исследованы микромеханические свойства сформированных покрытий методом наноиндентирования: твёрдость (H), модуль Юнга (E), показатель ударной вязкости (H/E^*), показатель сопротивления пластической деформации (H^3/E^{*2}). Добавление в состав нитрида TiAlN меди Cu или кремния Si, а также углерода C позволяет улучшить микромеханические свойства защитных покрытий, а также потенциально способно повысить радиационную стойкость систем, узлов и механизмов, эксплуатируемых в условиях околоземного и космического пространства.

Ключевые слова: реактивное магнетронное распыление; наноиндентирование; твёрдость; модуль Юнга; индекс ударной вязкости H/E^*; индекс сопротивления пластической деформации H^3/E^{*2}; космическое материаловедение.

INFLUENCE OF COPPER, SILICON AND CARBON ADDITIVES ON THE MICROMECHANICAL PROPERTIES OF TiAlN COATINGS FOR SPACE TECHNOLOGIES

Stanislav V. Konstantinov[1)], Igor V. Chizhov[2)], Valery A. Zaikov[2)]
[1)]*Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarusian State University, 7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, svkonstantinov@bsu*
[2)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, igorchizhovwork@gmail.com, zaikov@bsu.by*

Nanostructured coatings of titanium-aluminum nitride (TiAlN), nitride and carbonitride with the addition of copper Cu - TiAlCuCN, TiAlCuN, as well as coatings of TiAlSiCN, TiAlSiN with the addition of silicon Si were formed by reactive magnetron sputtering. To control and manage the deposition process by reactive magnetron sputtering, the developed modular gas flow control complex (MGFCC) was used. Scanning electron microscopy (SEM) was used to study the structure and morphology of the formed coatings. The micromechanical properties of the formed coatings were studied by the nanoindentation method: hardness (H), Young's modulus (E), impact strength index (H/E^*), plastic deformation resistance index (H^3/E^{*2}). The addition of copper Cu or silicon Si, as well as carbon C to the TiAlN nitride composition improves the micromechanical properties of protective coatings, and can also potentially increase the radiation resistance of systems, assemblies and mechanisms operated in near-Earth and outer space conditions.

Keywords: reactive magnetron sputtering; nanoindentation; hardness; Young's modulus; impact strength index H/E^*; plastic deformation resistance index H^3/E^{*2}; space materials science.

Введение

Разработка наноструктурированных покрытий, обладающих уникальными свойствами и изучение их оптических, микромеханических, и электрических свойств является одним из наиболее актуальных направлений современного материаловедения [1, 2]. Перспективными в

этом плане являются покрытия нитрида титана-алюминя TiAlN с различными добавками, которые оказывают значительное влияние на ключевые свойства нанокомпозита.

В работе [1] показано, что добавление меди в состав покрытия TiAlN приводит к повышению прочности нанокомпозита. Покрытия с добавлением кремния Si TiAlSiN и TiAlSiCN демонстрируют высокую твердость, хорошую адгезию к подложке, низкий коэффициент трения [3].

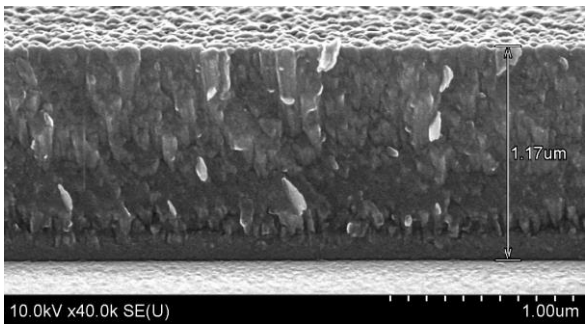
Материалы и методы исследования

Методом реактивного магнетронного распыления сформированы покрытия TiAlN [2], а также нитридные и карбонитридные покрытия с добавками кремния Si TiAlSiN, TiAlSiCN [3] и меди Cu TiAlCuN, TiAlCuCN [2].

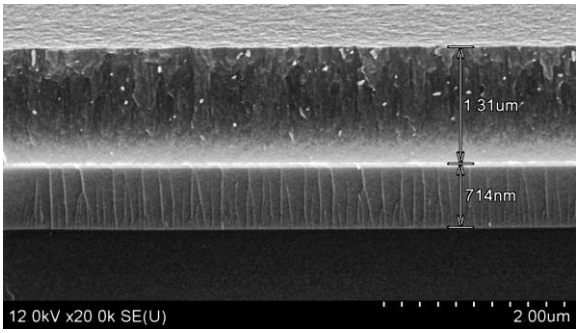
Морфология и микроструктура нанесённых покрытий исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа Hitachi SU3400 (Япония). Микромеханические характеристики полученных покрытий исследовались по методике Оливера и Фарра методом наноиндентирования [1-3] на приборе NanoHardness Tester (NHT2) CSM Instruments (Швейцария).

Результаты и их обсуждение

Морфология сформированных покрытий характеризуется частично глобулярной однородной микроструктурой равноосных нанокристаллитов (рисунок 1). В структуре отсутствуют трещины и пустоты, которые могут оказывать негативное влияние на механические свойства покрытий. Изображения исследуемых покрытий в поперечном сечении, где обнаружено присутствие переходного слоя металла без азота, позволяют сделать вывод о хорошей адгезии пленок к подложке. Толщина покрытий с добавкой меди Cu варьируется в диапазоне 1120 – 1900 нм, с добавкой кремния Si – в пределах 430 - 1370 нм.



(а)



(б)

Рис. 1. СЭМ микрофотографии поперечного сечения покрытия нитрида титана TiAlSiN с добавлением кремния Si 1N1.27 (а) и покрытия карбонитрида титана TiAlCuN с добавлением меди Cu 4N1.2 (б)

На рисунке 2 представлены величины твёрдости образцов покрытий с добавлением меди Cu, кремния Si и углерода C. Внесение добавок в покрытие приводит к измельчению кристаллитов, ввиду сегрегации меди и кремния по границам раздела фаз в аморфном состоянии [1, 3]. Это, в свою очередь, приводит к повышению твердости, наибольшее значение которой H = 40.43 ГПа демонстрирует образец 3CN1.30. Добавка углерода также способна увеличивать твердость покрытий за счет формирования карбидов.

Измеренные значения модуля Юнга для исследуемых образцов покрытий TiAlN, TiAlSiCN, TiAlSiN, TiAlCuN, TiAlCuCN представлены на рисунке 3.

В сравнении с образцом нитрида титана TiAlN, покрытия с добавками кремния Si демонстрируют больший модуля Юнга, а образцы с добавлением меди Cu, наоборот, демонстрируют меньший модуль Юнга.

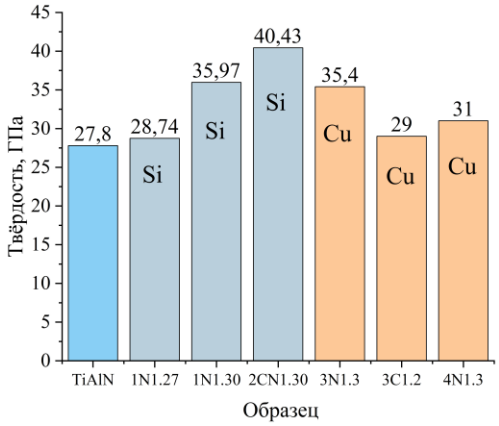


Рис. 2. Твёрдость покрытий: чистого нитрида (голубой), с добавлением меди Cu (оранжевый) и добавлением кремния Si (серый)

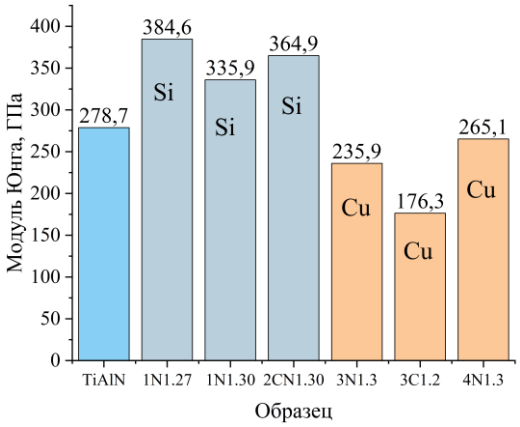


Рис. 3. Модуль Юнга покрытий: чистого нитрида (голубой), с добавлением меди Cu (оранжевый) и добавлением кремния Si (серый)

Образцы нитридных TiAlSiN и карбонитридных покрытия TiAlSiCN, демонстрируют на 3.2 – 45.3 % большую твёрдость, на 20.5 – 38 % больший модуль Юнга в сравнении с чистым нитридом TiAlN. Покрытия TiAlCuN, TiAlCuCN обладают на 4.2 – 27.4 % большей твёрдостью и меньшим модулем Юнга (на 4.8 – 36.7 %), относительно чистого нитрида TiAlN. Добавление меди Cu и кремния Si в нанокомпозит повышает значения индексов ударной вязкости H/E^* и сопротивления пластической деформации H^3/E^{*2} относительно нитрида TiAlN без добавок (рис. 4).

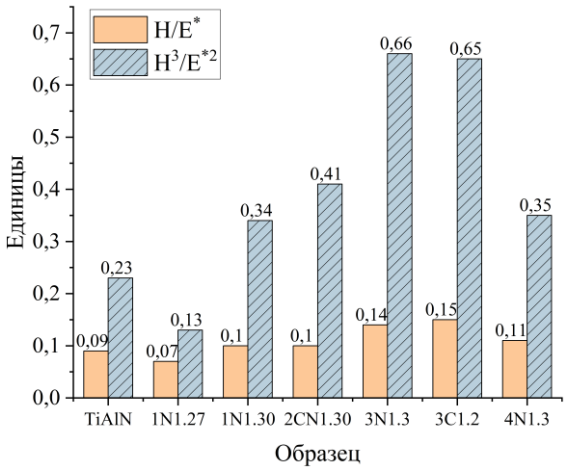


Рис. 4. Показатели ударной вязкости H/E^* и сопротивления пластической деформации H^3/E^{*2} покрытий: TiAlN, с добавлением меди (1N1.27, 1N1.30, 2CN1.30) и добавлением кремния Si (3N1.3, 3C1.2, 4N1.3)

Заключение

Полученные покрытия обладают высокой твёрдость, устойчивостью к ударным нагрузкам, кроме этого, хорошей сопротивляемостью пластической деформации. Сформированные покрытия пригодны для повышения надежности и защиты узлов и деталей космических аппаратов.

Библиографические ссылки

1 Константинов С.В., Комаров Ф. Ф., Чижов И. В., Зайков В. А. Структурно-фазовые состояния и микромеханические свойства наноструктурированных покрытий TiAlCuN *Доклады Национальной академии наук Беларуси* 2023; 67(2): 101–110.

2 .Komarov F.F., Konstantinov S.V., Żuk J., Droździel A., Pyszniak K., Chizhov I.V et al. Structure and Mechanical Properties of TiAlN Coatings under High-Temperature Ar^+ Ion Irradiation. *ACTA PHYSICA POLONICA A.* 2022; 142(6): 690-696.

3 Константинов С. В., Комаров Ф. Ф., Чижов И. В., Зайков В. А. Влияние добавки кремния на элементный состав и структуру покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN. Материалы 7-й Международной конференции «Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния» (18-19 мая 2023 года) г. Минск. 2023 С.319-321.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ИОННО-СИНТЕЗИРОВАННЫХ НАНОВКЛЮЧЕНИЙ ОКСИДА ГАЛЛИЯ

Д.С. Королев, К.С. Матюнина, А.А. Никольская, Р.Н. Крюков, А.И. Белов, А.Н. Михайлов, А.А. Сушков, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина 23/3, Нижний Новгород 603022, Россия, dmkorolev@phys.unn.ru, matyunina.ks@gmail.com, nikolskaya@nifti.unn.ru, kryukov@unn.ru, belov@nifti.unn.ru, mian@nifti.unn.ru, sushkovartem@gmail.com, pavlov@unn.ru, tetelbaum@phys.unn.ru

Проведено исследование состава, фотолюминесцентных свойств и структуры образцов SiO_2/Si и Al_2O_3/Si, облученных ионами галлия и кислорода с последующим отжигом с целью ионно-лучевого синтеза нанокристаллических включений Ga_2O_3 в твердотельных матрицах. Показано, что свойства синтезированных образцов существенно зависят от режимов ионного облучения и постимплантационного отжига. Исследование химического состава показало формирование связей Ga-O в образцах даже в отсутствие отжига, и увеличение концентрации окисленного галлия в случае образцов SiO_2/Si после отжига. На спектрах фотолюминесценции обнаруживается полоса в области 400-550 нм, предположительно связываемая с рекомбинацией донорно-акцепторных пар в нанокристаллах Ga_2O_3. Методом просвечивающей электронной микроскопии подтверждено формирование нанокристаллов Ga_2O_3 в облученных образцах после отжига при температуре 900 ºС.

Ключевые слова: оксид галлия; нанокристаллы; ионно-лучевой синтез; термообработка.

INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF ION-SYNTHETIZED GALLIUM OXIDE NANOINCLUSIONS

D.S. Korolev, K.S. Matyunina, A.A. Nikolskaia, R.N. Kriukov, A.I. Belov, A.N. Mikhaylov, A.A. Sushkov, D.A. Pavlov, D.I. Tetelbaum
Lobachevsky state university of Nizhny Novgorod, 23/3 Gagarina Ave., 603022 Nizhny Novgorod, Russia, dmkorolev@phys.unn.ru, matyunina.ks@gmail.com, nikolskaya@nifti.unn.ru, kryukov@unn.ru, belov@nifti.unn.ru, mian@nifti.unn.ru, sushkovartem@gmail.com, pavlov@unn.ru, tetelbaum@phys.unn.ru

The composition, photoluminescent properties, and structure of SiO_2/Si and Al_2O_3/Si samples irradiated with gallium and oxygen ions followed by annealing for the ion synthesis of nanocrystalline Ga_2O_3 inclusions in solid matrices have been studied. It is shown that the properties of the synthesized samples significantly depend on the regimes of ion irradiation and post-implantation annealing. The study of the chemical composition showed the formation of Ga-O bonds in the samples even in the absence of annealing, and an increase in the concentration of oxidized gallium in the case of SiO_2/Si samples after annealing. The photoluminescence spectra show a band in the region of 400-550 nm, presumably associated with the recombination of donor-acceptor pairs in gallium oxide nanocrystals. High-resolution transmission electron microscopy confirmed the formation of gallium oxide nanocrystals in irradiated samples after annealing at 900 ºС.

Keywords: gallium oxide; nanocrystals; ion synthesis; thermal treatment.

Введение

Исследование свойств материалов на основе оксида галлия в последние несколько лет привлекает огромный интерес благодаря таким его уникальным свойствам, как большая ширина запрещенной зоны (~ 5 эВ), высокие значения пробивных напряжений, а также чувствительность к УФ-излучению и различным газам. Это открывает перспективы применения оксида галлия в качестве основы нового поколения устройств силовой электроники, солнечно-слепых фотодетекторов, газовых сенсоров и других устройств. Несмотря на наличие технологии роста монокристаллических подложек

большого диаметра, в силу своей малой распространенности и высокой стоимости они пока не нашли практического применения. Также остаются сложности в отработке тонкопленочной (в том числе эпитаксиальной) технологии нанесения Ga_2O_3. Альтернативой может являться развитие технологии получения наноструктур на основе оксида галлия. Однако, к настоящему времени получены результаты только для синтеза нановключений с применением химических технологий, не совместимых с современной кремниевой технологией. Одним из перспективных вариантов развития технологии наноструктурирования может являться ионно-лучевой синтез нанокристаллов Ga_2O_3 в твердотельных матрицах. В данной работе приведены результаты исследования структуры и свойств нанокристаллических включений оксида галлия, ионно-синтезированных в оксидных матрицах на кремнии.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных образцов использовались пленки SiO_2 (350 нм) и Al_2O_3 (200 нм), осажденные на подложках Si (100). Образцы подвергались облучению ионами Ga^+ ($5\cdot10^{16}$ см$^{-2}$, 80 кэВ) и O_2^+ ($3\cdot10^{16}$ см$^{-2}$, 45 кэВ) с вариацией порядка облучения. С целью получения стехиометрического состава Ga_2O_3 часть образцов была облучена с дозой O_2^+, равной $4{,}5\cdot10^{16}$ см$^{-2}$, при той же дозе ионов галлия. Отжиг проводился при температуре 900 ºС (30 мин) в атмосфере N_2 или O_2.

Состав образцов до и после отжига исследовался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с ионным травлением по глубине. Для анализа была выбрана фотоэлектронная линия Ga_{2p}. Фотолюминесцентные свойства изучались в стандартной схеме с синхронным детектированием с возбуждением на длине волны ~245 нм. Структура синтезированных образцов изучалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) поперечного среза.

Результаты и их обсуждение

Определяющим фактором при ионном синтезе является химический состав имплантированных образцов, и особенно – наличие химических связей Ga-O, служащих основой для формирования включений Ga_2O_3. Исследование состава имплантированных образцов без отжига выявило сильную зависимость как от типа оксидной матрицы, так и от порядка имплантации. Для имплантированных образцов SiO_2/Si образование связей Ga-O происходит во всех использованных случаев, причем интересным является факт образования связей с кислородом в образце без дополнительного облучения кислородом, что свидетельствует об участии кислорода из матрицы. Для матрицы Al_2O_3/Si концентрация имплантированного галлия заметно ниже расчетной, что, по всей видимости, обусловлено потерей атомов галлия уже в процессе имплантации. Также в случае облучения галлием в отсутствие дополнительной имплантации кислорода образование связей Ga-O не наблюдается. Отжиг при температуре 900 ºС в атмосфере азота имплантированных образцов Al_2O_3/Si приводит к дальнейшей потере имплантированного галлия. Для образцов SiO_2/Si ситуация иная. После отжига наблюдается снижение концентрация галлия в металлическом состоянии с одновременным увеличением концентрации окисленного галлия. При этом также растет концентрация окисленного галлия в стехиометрическом состоянии для всех вариантов синтеза, за исключением имплантации кислорода до имплантации галлия, для которого наблюдается снижение концентрации галлия в состоянии Ga_2O_3 (рис. 1). В качестве возможного варианта решения этой проблемы был использован отжиг в атмосфере кислорода при прежней температуре и длительности. В результате анализа спектров РФЭС после такой термообработки было выявлено, что в содержание окисленного галлия в стехиометрическом состоянии превышает 90% от общей концентрации галлия.

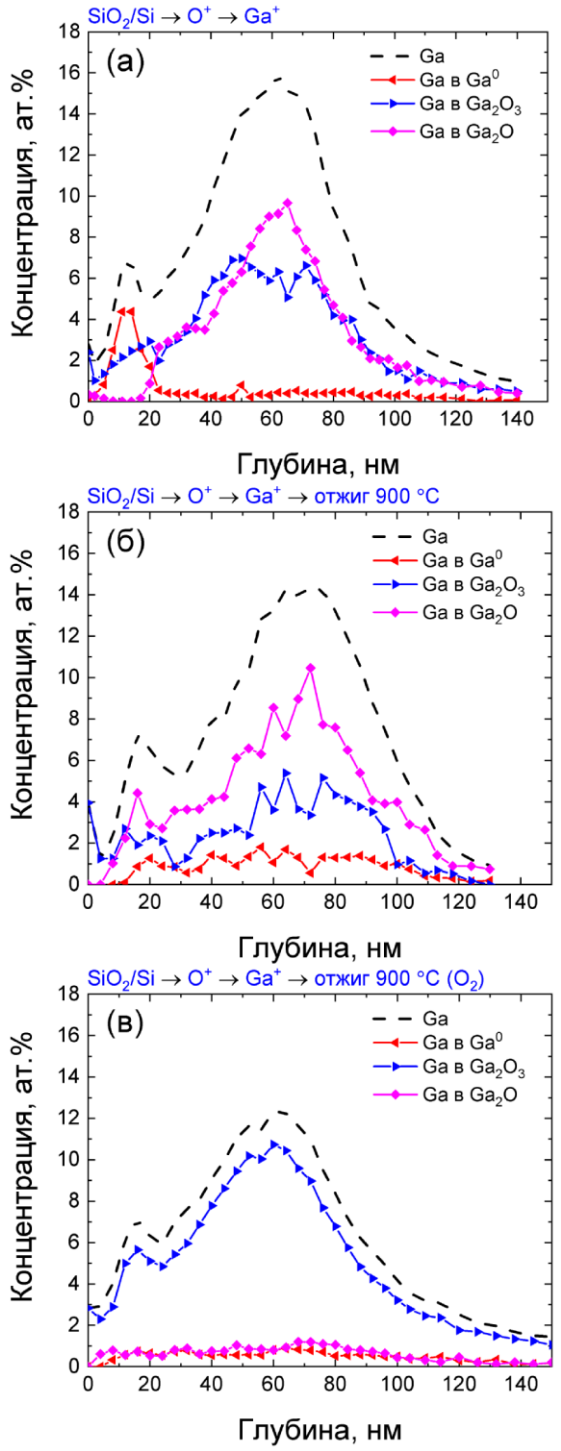


Рис. 1. Распределение атомов галлия, полученное методом РФЭС для образцов SiO_2/Si: $O^+ \rightarrow Ga^+$ до отжига (а), и после отжига при 900 ºС в атмосфере азота (б) и кислорода (в)

Сравнение фотолюминесцентных свойств для образцов, отожженных в атмосферах азота и кислорода, позволило установить, что в обоих случаях наблюдается широкая полоса в области 400-550 нм, предположительно связываемая с рекомбинацией донорно-акцепторных пар в оксиде галлия. Однако, интенсивность люминесценции в несколько раз выше для образца, отожженного в атмосфере кислорода, для которого также наблюдалась высокая доля содержания галлия в состоянии стехиометрического оксида Ga_2O_3.

Исследование структуры образцов SiO_2/Si: $O^+ \rightarrow Ga^+$ после отжига в атмосфере кислорода методом ПЭМ показало формирование двух слоев темного контраста, что согласуется с данными профилей распределения галлия, полученных методом РФЭС. Обработка изображений высокого разрешения показывает, что после отжига происходит формирование нановключений Ga_2O_3 в β- и γ-фазах.

Заключение

В работе представлены результаты исследования структуры, химического состава и фотолюминесцентных свойств образцов SiO_2/Si и Al_2O_3/Si, для которых с применением метода ионного синтеза были получены нанокристаллы оксида галлия. Исследование химического состава выявило сложность образования связей Ga-O в матрице Al_2O_3/Si, связанное, в первую очередь, с потерей имплантированного галлия. Для матрицы SiO_2/Si для отдельных вариантов ионного синтеза возможно увеличить концентрацию окисленного галлия в стехиометрическом состоянии путем отжига в атмосфере кислорода. Формирование нанокристаллов Ga_2O_3 было подтверждено методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Показано, что свойства полученных образцов определяются режимами ионного синтеза.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-10233, https://rscf.ru/project/21-79-10233/.

ФРЕТТИНГ-ИЗНАШИВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ TiZrN, НАНЕСЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

А.В. Кушнеров, В.А. Кукареко
Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
ул. Академическая 12, Минск 220072, Беларусь,
kushnerou@mail.ru, v_kukareko@mail.ru

Исследовано фреттинг-изнашивание в различных условиях трения сплава Zr-2.5%Nb и полученного методом магнетронного распыления покрытия TiZrN, нанесенного на сплав Zr-2.5%Nb. Установлено, что наибольшая интенсивность изнашивания сплава Zr2.5%Nb регистрируется при трении в условиях адгезионного взаимодействия (сухое трение). При испытаниях в воде и в 5% водном растворе NaCl интенсивность фреттинг-изнашивания уменьшается в 2.3 раза, что связано с появлением водной прослойки между поверхностями трения. Нанесение методом магнетронного распыления наноразмерного покрытия TiZrN увеличивает износостойкость сплава Zr-2.5%Nb с покрытием в 5.8 раз в условиях сухого трения и в 2.5 раза – в условиях трения в 5% водном растворе NaCl и в воде по сравнению со сплавом Zr2.5%Nb.

Ключевые слова: цирконий; покрытия TiZrN; магнетронное осаждение; износостойкость; фреттинг.

FRETTING WEAR OF NANOSTRUCTURED TiZrN COATINGS DEPOSITED BY MAGNETRON SPRAYING

A.V. Kushnerou, V.A. Kukareko
The Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus,
12 Akademicheskaya Str., 220072 Minsk, Belarus,
kushnerou@mail.ru, v_kukareko@mail.ru

The fretting wear under various friction conditions of the Zr-2.5%Nb alloy and the TiZrN coating obtained by the method of magnetron sputtering deposited on the Zr-2.5%Nb alloy was studied. It has been established that the highest wear intensity of the Zr-2.5%Nb alloy is recorded during friction under conditions of adhesive interaction (dry friction). When tested in water and in a 5% NaCl aqueous solution, the intensity of fretting wear decreases by a factor of 2.3, which is associated with the appearance of an aqueous layer between the friction surfaces. The application of a TiZrN nanoscale coating by magnetron sputtering increases the wear resistance of the coated Zr-2.5%Nb alloy by 5.8 times under dry friction conditions and by 2.5 times under friction conditions in a 5% aqueous solution of NaCl and in water according to compared with the Zr-2.5%Nb alloy. In this case, the intensity of the fretting wear of the TiZrN coating is practically independent of the test conditions.

Keywords: zirconium; TiZrN coatings; magnetron deposition; wear resistance; fretting.

Введение

Фреттинг является специфическим видом изнашивания рабочих поверхностей деталей машин и возникает на контактирующих металлических поверхностях в условиях малой амплитуды взаимного перемещения [1-4]. Такое движение может быть обусловлено вибрациями с относительно малым перемещением деталей, периодическим изгибом и другими деформациями. Из-за малой амплитуды относительного перемещения деталей при фреттинге, продукты износа не удаляются, а накапливаются между контактирующими поверхностями, что приводит к образованию частиц оксидов и других соединений, которые действуют как абразив и увеличивают износ элементов трибосопряжения [5]. Фреттинг часто наблюдается в соединениях, полученных горячей посадкой и прессованием, болтовых и шпоночных соединениях, местах установки колец подшипников качения на вал, электрических контактах и тепловыделяющих элементах (ТВЭ-

Лах) ядерных реакторов. Влияние фреттинга на долговечность изделий проявляется наиболее существенно в точных приборах и механизмах.

Для снижения ущерба, вызываемого фреттингом, применяются конструктивно-технологические методы [6, 7], включающие защиту поверхности от процессов разрушения. В качестве таких мер используется замена материалов, изменение геометрии контакта, упрочнение контактирующих поверхностей и их защита от воздействия окислительной среды [8]. В настоящее время перспективным направлением для улучшения служебных свойств изделий, является модификация поверхностных слоев и использование защитных покрытий. Одним из наиболее эффективных способов получения покрытий является метод вакуумного осаждения (Physical Vapor Deposition или PVD) [9, 10]. Такие покрытия широко используются для защиты поверхностей от коррозии, а также для увеличения срока службы режущего инструмента. Перспективным для осаждения покрытий является метод магнетронного распыления композиционных мишеней [11,12]. Сформированные методом магнетронного распыления покрытия имеют наноразмерную структуру и высокие физико-механические характеристики. Повышенная твердость, коррозионная стойкость, низкий коэффициент трения PVD покрытий могут обеспечить эффективную защиту от повреждений, вызванных фреттингом [8].

В связи с этим целью настоящей работы является исследование фреттинг-изнашивания сплава Zr-2.5%Nb и покрытия TiZrN, полученного методом магнетронного распыления.

Методики и материалы исследований

В качестве материала для исследования выбран сплав Zr-2.5%Nb, применяемый в качестве конструкционных материалов ТВЭЛов. Нанесение покрытий TiZrN производилось методом реактивного магнетронного распыления на установке, собранной на базе вакуумной камеры ВУ-1а и оснащенной магнетроном постоянного тока, дополнительным соленоидом для реализации ионной бомбардировки растущего покрытия, и блоком напряжения смещения на подложке. Толщина покрытия составляла 3 мкм.

Испытания образцов на износостойкость в условиях фреттинга проводилось с помощью установки и методики, представленных в [13]. Условия испытаний: трение без смазочного материала, в 5% водном растворе NaCl и в воде. Номинальная нагрузка составляла 3 МПа, амплитуда перемещения образца составляла 0.075 мм. Испытания проводились до достижения 20 млн. циклов.

Фотографирование поверхности образцов после фреттинг-изнашивания выполнялось на микроскопе Альтами МЕТ 1МТ.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены значения интенсивности фреттинг-изнашивания от пути трения после испытаний на фреттинг образцов Zr2,5%Nb сплава в различных условиях трения. Можно видеть, что наибольшая интенсивность изнашивания регистрируется после трения в условиях адгезионного взаимодействия (сухое трение). Фреттинг в условиях испытаний в воде и 5% водном растворе NaCl сопровождается уменьшением интенсивности изнашивания в ≈ 2.3 раза.

На рис. 2 представлены фотографии поверхности трения сплава Zr-2.5%Nb на различных стадиях фреттинг-изнашивания в условиях трения без смазочного материала. Из рис. 2б видно, что в результате фрикционного взаимодействия трибопары (Zr-2.5%Nb)-(Zr-2.5%Nb) на поверхности образца Zr-2.5%Nb регистрируются участки адгезионного изнашивания. При этом интенсивность изнашивания достигает $(2\text{-}3)\cdot10^{-9}$. Уменьшение интенсивности фреттинг-изнашивания в 2.3 раза при испытаниях в воде может быть связано с появлением водной прослойки между поверхностями трения, что предотвращает

адгезионное взаимодействие и накопление продуктов износа в трибосопряжении.

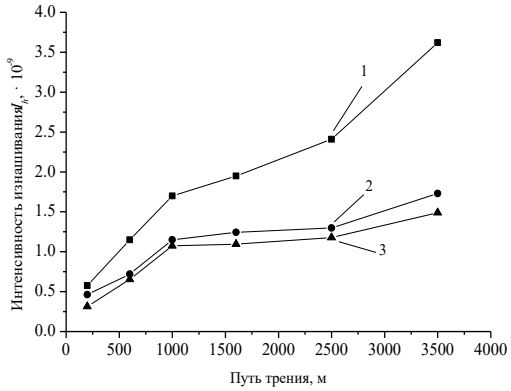


Рис. 1. Зависимость интенсивности фреттинг-изнашивания сплава Zr-2.5%Nb от пути трения в различных условиях: 1 – сухое трение; 2 – испытания в 5% водном растворе NaCl; 3 – испытания в воде

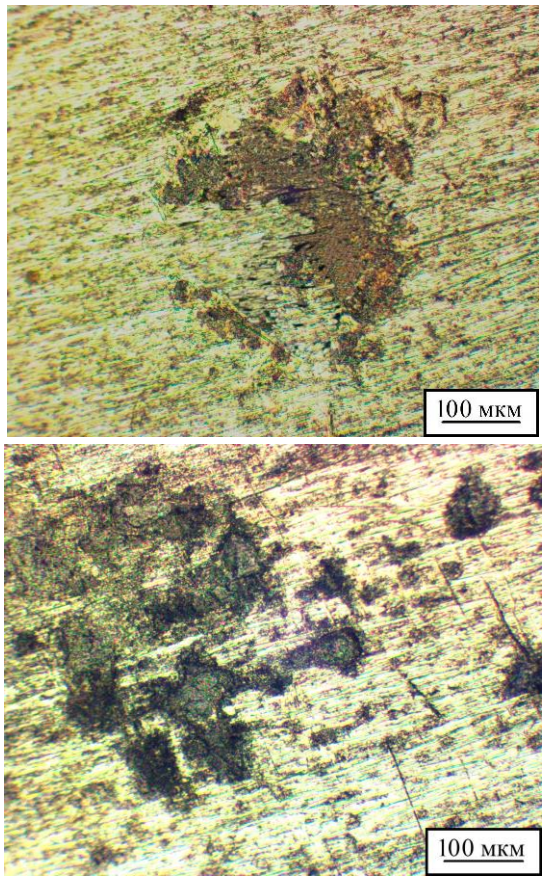


Рис. 2. Фотографии поверхности трения сплава Zr-2.5%Nb на различных стадиях фреттинг-изнашивания в условиях трения без смазочного материала: а – после 10 млн. циклов испытаний; б – после испытаний (20 млн. циклов)

На рис. 3 представлены значения интенсивности фреттинг-изнашивания от пути трения после испытаний на фреттинг образцов покрытий TiZrN в различных условиях трения.

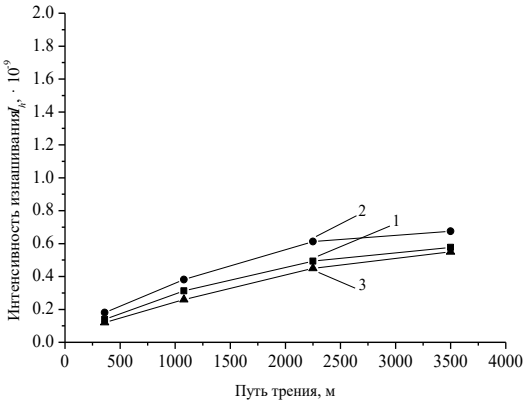


Рис. 3. Зависимость интенсивности фреттинг-изнашивания покрытий TiZrN от пути трения в различных условиях: 1 – сухое трение; 2 – испытания в 5% водном растворе NaCl; 3 – испытания в воде

Из данных на рис. 1 и 3 можно заключить, что нанесение покрытия TiZrN увеличивает износостойкость сплава Zr-2.5%Nb в 5.8 раз в условиях адгезионного взаимодействия (сухого трения) и в 2.5 раза – в условиях трения в 5% водном растворе NaCl и в воде, что связано с высокими прочностными и антикоррозионными свойствами покрытия. Вместе с тем, необходимо отметить, что фреттинг-изнашивание покрытий TiZrN в среде 5% водного раствора NaCl несколько превышает износ покрытия в воде и в условиях сухого трения (рис. 3).

На рис. 4 представлены фотографии поверхности трения покрытия TiZrN на различных стадиях фреттинг-изнашивания при трении в воде. Участки адгезионного изнашивания на поверхности покрытия отсутствуют.

Заключение

Исследовано фреттинг-изнашивание сплава Zr-2.5%Nb и покрытия TiZrN в различных условиях трения.

Установлено, что наибольшая интенсивность изнашивания сплава Zr-2.5%Nb регистрируется при трении в условиях адгезионного взаимодействия (сухое тре-

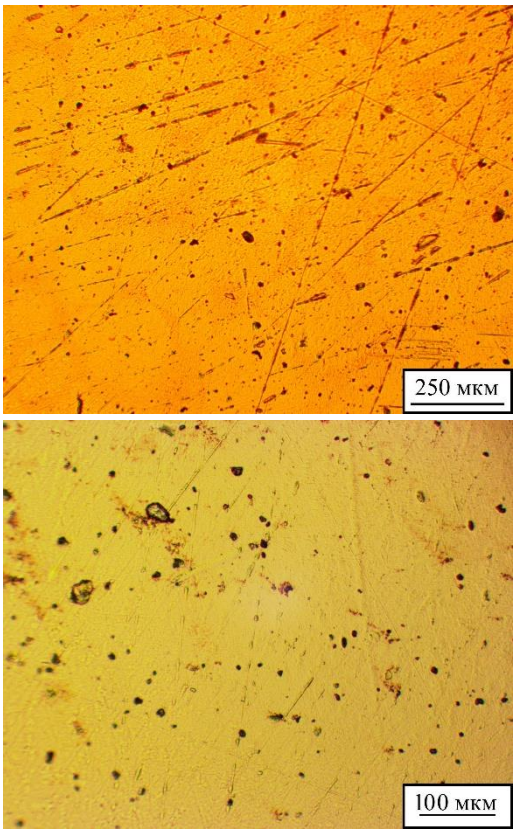


Рис. 4. Фотографии поверхности трения покрытий TiZrN на различных стадиях фреттинг-изнашивания в воде: а – после 10 млн. циклов испытаний; б – после испытаний (20 млн. циклов)

ние). При испытаниях в воде и в 5% водном растворе NaCl интенсивность фреттинг-изнашивания уменьшается в 2.3 раза, что связано с появлением водной прослойки между поверхностями трения.

Нанесение методом магнетронного распыления наноразмерного покрытия TiZrN увеличивает износостойкость сплава Zr-2.5%Nb с покрытием в 5.8 раз в условиях сухого трения и в 2.5 раза – в условиях трения в 5% водном растворе NaCl и в воде по сравнению со сплавом Zr-2.5%Nb. При этом интенсивность фреттинг-изнашивания покрытия TiZrN практически не зависит от условий испытаний.

Библиографические ссылки

1. Tomlinson G.A., Thorpe P.L., Gough H.J. An Investigation of the Fretting Corrosion of Closely Fitting Surfaces. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers* 1939; 141(1): 223-249.
2. Campbell W.E. Symposium on Fretting corrosion. *The American Society for Testing and Materials. Special Technical Publication* 1953; (114): 3.
3. Geringer J., Forest, B., Combrade, P. Fretting-corrosion of materials used as orthopaedic implants. *Wear* 2005; 259: 943-951.
4. Korsunsky A.M., Torosyan A.R., Kim K. Development and characterization of low friction coatings for protection against fretting wear in aerospace components. *Thin Solid Film* 2008; 516: 5690-5699.
5. Голего Н.Л., Алябьев А.Я., Шевеля В.В. Фреттинг-коррозия металлов. Киев: Техніка; 1974. 272 с.
6. Алисин В.В., Алябьев А.Я., Архаров А.М., Балакин В.А., Белый В.А., Бадыштова К.М. и др. Трение, изнашивание и смазка. Справочник. Книга 1. Москва: Машиностроение; 1978. 400 с.
7. Дроздов Ю.Н., Павлов В.Г., Пучков В.Н. Трение и износ в экстремальных условиях. Справочник. Москва: Машиностроение; 1986. 224 с.
8. Lifeng Ma, Kilho Eom, Jean Geringer, Tea-Sung Jun, Kyungmok Kim. Literature Review on Fretting Wear and Contact Mechanics of Tribological Coatings. *Coatings* 2019; 9(8): 501.
9. Емельянов В.А., Иванов И.А., Мрочек Ж.А. Вакуумно-плазменные способы формирования защитных и упрочняющих покрытий. Минск: Бестпринт; 1998. 234 с.
10. Дороднов А.М., Петросов В.А. О физических принципах и типах вакуумных технологических устройств. *Журнал технической физики* 1981; 5(3): 504-524.
11. Данилин Б.С., Сырчин В.К. Магнетронные распылительные системы. Москва: Радио и связь; 1982. 72 с.
12. Рогов А.В., Капустин Ю.В., Мартныненко Ю.В. Факторы, определяющие эффективность магнетронного распыления. Критерии оптимизации. *Журнал технической физики* 2015; 85(2): 126-134.
13. Кушнеров А.В., Шапарь В.А. Установка и методика экспериментальных исследований изнашивания материалов и покрытий в условиях фреттинг-коррозии. *Актуальные вопросы машиноведения* 2020; 9: 330-332.

ПОВЫШЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ШТАМПОВОЙ СТАЛИ Х12МФ ПУТЕМ КОМБИНИРОВАННОЙ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ

А.А. Леонов, Ю.А. Денисова, В.Н. Тищенко, М.В. Савчук
Институт сильноточной электроники СО РАН,
пр. Академический 2/3, Томск 634055, Россия,
laa-91@yandex.ru, yudenisova81@yandex.ru, vas000hcei@gmail.com, mixail96@bk.ru

В работе представлены результаты исследования триботехнических свойств (износостойкости) штамповой стали Х12МФ, подвергнутой комбинированной ионно-плазменной обработке, включающей в себя ионно-плазменное азотирование и вакуумно-дуговое напыление на азотированный подслой нитридных покрытий на основе Ti и Cr. Азотирование проводили по двум режимам, при которых формировался «белый» нитридный слой и отсутствовал. Нитридный слой был толщиной 5-7 мкм, а толщина диффузионного слоя около 55-70 мкм. Было показано, что комбинированная обработка позволяет существенно снизить коэффициент трения до 0.159 – азотированные образцы с покрытием TiCrN (для стали Х12МФ коэффициент трения составлял 0.622), а также снизить параметр износа до 2.08×10^{-7} мм^3/Н·м – азотированные образцы с покрытием CrN (для стали Х12МФ параметр износа составлял 223×10^{-7} мм^3/Н·м).

Ключевые слова: сталь; износостойкость; ионно-плазменное азотирование; вакуумно-дуговое осаждение.

INCREASING THE WEAR RESISTANCE OF Cr12MoV DIE STEEL BY COMBINED ION-PLASMA TREATMENT

Andrey Leonov, Yuliya Denisova, Vasily Tishchenko, Mikhail Savchuk
Institute of High Current Electronics SB RAS,
2/3 Akademichesky Ave., 634055 Tomsk, Russia,
laa-91@yandex.ru, yudenisova81@yandex.ru, vas000hcei@gmail.com, mixail96@bk.ru

The paper presents the results of a study of the tribotechnical properties (wear resistance) of Cr12MoV cold work die steel subjected to combined ion-plasma treatment, including ion-plasma nitriding and vacuum-arc deposition on a nitrided sublayer of nitride coatings based on Ti and Cr. Nitriding was carried out in two modes, in which a "white" nitride layer was formed and was absent. The nitride layer was 5-7 μm thick, and the diffusion layer was about 55-70 μm thick. Nitrided samples were deposited with single-layer CrN and TiCrN coatings, as well as a 32-layer CrN/TiN coating. It was shown that combined treatment can significantly reduce the friction coefficient to 0.159 - nitrided samples with TiCrN coating (for Cr12MoV steel, the friction coefficient was 0.622), as well as reduce the wear parameter to 2.08×10^{-7} mm^3/N·m - nitrided samples with CrN coating (for Cr12MoV steel, the wear parameter was 223×10^{-7} mm^3/N·m). In addition, it was found that the combined treatment contributes to an increase in the microhardness of the samples compared to the initial and nitrided steel, and such a «coating-nitrided substrate» system has good adhesion.

Keywords: steel; wear resistance; ion-plasma nitriding; vacuum arc deposition.

Введение

Среди конструкционных и инструментальных материалов наиболее распространенным и перспективным для применения в будущем будет оставаться сталь, благодаря сочетанию высоких значений физико-механических характеристик и хорошей технологичности при сравнительно невысокой стоимости. В большинстве случаев различного рода дефекты появляются в тонком приповерхностном слое деталей и являются первопричиной снижения общей прочности и разрушения деталей при эксплуатации. То есть работоспособность деталей, узлов и машин в целом будет существенно зависеть от свойств поверхностного слоя, представляющего собой слой металла с изменен-

ной структурой, фазовым и химическим составом по сравнению с основным металлом. Несмотря на то, что для каждого конкретного случая увеличения износостойкости поверхности деталей требуется поиск оптимальных характеристик упрочняющих слоев и покрытий, наиболее эффективным для повышения ресурса изделий является создание на поверхности комплекса «покрытие – модифицированный поверхностный слой (азотированный слой) – подложка» с наиболее износостойким покрытием на поверхности и нижележащим протяженным модифицированным поверхностным слоем с плавно изменяющимися физико-механическими характеристиками. Износостойкое покрытие должно обеспечивать минимизацию нормального механомеханического износа, а также обладать высокостабильными свойствами, мало изменяющимися в сложных неблагоприятных условиях нагружения, и высокой коррозионной стойкостью. В связи с этим, целью данной работы является исследование триботехнических свойств штамповой стали Х12МФ после комбинированной обработки, включающей ионно-плазменное азотирование и вакуумно-дуговое напыление на азотированный подслой нитридных покрытий на основе Ti и Cr.

Основная часть

В качестве образцов использовали предварительно закаленную штамповую сталь Х12МФ размерами 26х15х7 мм. Стальные образцы шлифовали и полировали до шероховатости поверхности (R_a) ≈ 0.05 мкм. Азотирование стальных образцов проводили в плазме, генерируемой в несамостоятельном тлеющем разряде низкого давления с полым катодом на экспериментальной установке. Азотирование проводили по режимам, при которых на поверхности формировался «белый» нитридный слой (давление – 1 Па, газ – N_2 (100%)) и отсутствовал «белый» нитридный слой (давление – 0.25 Па, газ – N_2+Ar (50/50)). Режимы азотирования выбрались на основании предыдущих исследований [1]. Постоянными параметрами в процессах азотирования были: напряжение смещения подложки (–) 600 В, температура подложки 520 °С и время азотирования 3 ч. Напыление покрытий осуществляли вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом на модернизированной установке ННВ6.6-И1. Для генерации потока металлической плазмы использовались два дуговых испарителя с цилиндрическими катодами диаметром 80 мм из Ti марки ВТ1-0 и Cr (99.8 %). Источник газовой плазмы с накаленным и полым катодом «ПИНК» использовали для нагрева образцов и предварительной очистки их поверхности путём ионного травления, а также для дополнительной ионизации газа. Напыляли однослойное покрытие CrN при токе электродугового испарителя 90 А, композитное однослойное покрытие TiCrN при одновременной работе Ti и Cr испарителей при токах 80 А и 80 А соответственно и 32-слойное покрытие CrN/TiN с толщиной каждого слоя CrN и TiN порядка 125 нм [2]. Постоянные параметры при напылении: напряжение смещения подложки (–) 150 В, температура подложки 390-400 °С, азот-аргоновая газовая смесь (90 % (N_2) и 10 % (Ar)) при давлении 0.6 Па. Структуру образцов исследовали на микровизоре μVizo-MET-221 (ЛОМО, Россия). Триботехнические испытания покрытий осуществляли на трибометре TRIBOtechnic (Франция) в условиях сухого трения при возвратно-поступательном перемещении образца относительно контртела, которое представляло собой шарик из Al_2O_3 диаметром 6 мм. Скорость перемещения образца 25 мм/с, нагрузка на шарик 12 Н, длина трека 5 мм, путь трения 100 м.

На рис. 1а и 1б представлены оптические изображения, показывающие микроструктуру азотированных образцов. Из рис. 1а видно, что у образца, азотированного в среде азота при 1 Па присутствует «белый» нитридный слой толщиной 5-7 мкм, а толщина диффузионного слоя

составляет ≈ 70 мкм. У образца, азотированного в азот-аргоновой газовой смеси ((50/50) – 0.25 Па) «белый» нитридный слой отсутствует, а толщина диффузионного слоя составляет 55-65 мкм.

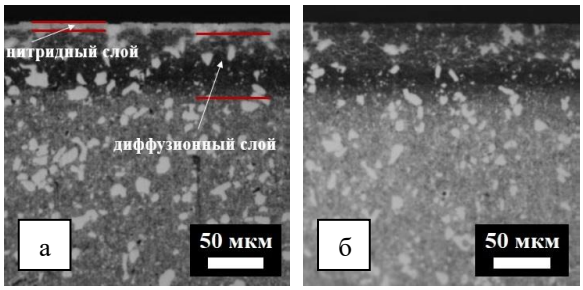


Рис. 1. Оптические изображения структуры азотированных образцов: по режиму с нитридным слоем (а) и по режиму без нитридного слоя (б)

На рис. 2 представлены результаты трибоиспытаний, где видно, что ионно-плазменное азотирование поверхности стали Х12МФ (Азотир. с НС и Азотир. без НС) приводит к снижению, как коэффициента трения (f), так и параметра износа (k) по сравнению с исходной сталью.

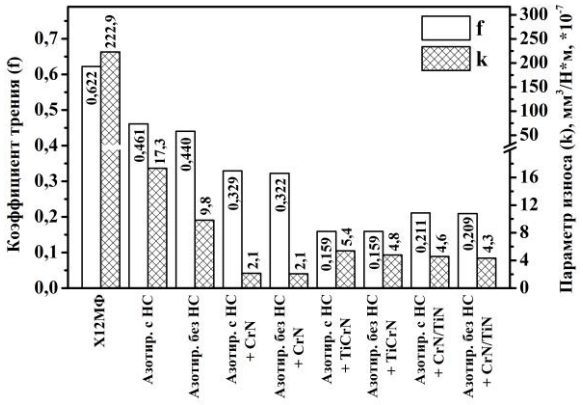


Рис. 2. Гистограмма коэффициента трения и параметра износа. НС – нитридный слой

Однако, образец без нитридного слоя имел более лучшие значения триботехнических характеристик, чем образец с нитридным слоем. Параметр износа снизился в 22 раза, по сравнению с исходной сталью, для образца без нитридного слоя и снизился в 12 раз для образца с нитридным слоем. Обнаружено, что для каждой партии азотированных образцов с покрытиями, нитридный слой не оказывает значительного влияния на триботехнические характеристики. Однако нанесённые покрытия позволяют дополнительно улучшить триботехнические характеристики стальных образцов. Наименьший коэффициент трения (0.159) имеют азотированные образцы стали Х12МФ с покрытием TiCrN, а наименьший параметр износа (2.08-2.13×10^{-7} мм^3/Н·м) имеют образцы с покрытием CrN.

Заключение

В работе было проведено исследование триботехнических свойств штамповой стали Х12МФ после комбинированной обработки, включающей ионно-плазменное азотирование и вакуумно-дуговое напыление на азотированный подслой нитридных покрытий на основе Ti и Cr. Было показано, что комбинированная обработка позволяет существенно снизить коэффициент трения до 0.159, исходная сталь Х12МФ имела значение 0,622 и параметр износа до 2.08×10^{-7} мм^3/Н·м (Х12МФ – 223×10^{-7} мм^3/Н·м)

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по теме № FWRM-2022-0001.

Библиографические ссылки

1. Denisova Y., Leonov A., Denisov V., Ostroverkhov E. Influence of nitrogen content in the working gas mixture on the structure and properties of the nitrided surface of die steel. В сборнике: 7th International congress on energy fluxes and radiation effects (EFRE 2020) (14–26 сентября 2020 года), г. Томск. Нью-Йорк: IEEE; 2020. С. 522-525.
2. Leonov A.A., Denisova Y.A., Denisov V.V., Syrtanov M.S., Shmakov A.N., Savostikov V.M., Teresov A.D. Structure and properties of CrN/TiN multi-layer coatings obtained by vacuum-arc plasma-assisted deposition method. *Coatings* 2023; 13(2): 351.

СВОЙСТВА ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ СОСТАВОВ (Zr ИЛИ Cr + TiBSiNi)N, ПОЛУЧЕННЫХ В ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННОМ ОБРАЗОВАНИИ

А.А. Леонов[1)], В.М. Савостиков[1)], В.В. Денисов[1)],
Ю.А. Денисова[1)], А.Б. Скосырский[1), 2)], М.В. Савчук[1)]
[1)]*Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический 2/3, Томск 634055, Россия, laa-91@yandex.ru, svm.53@mail.ru, volodyadenisov@yandex.ru, yudenisova81@yandex.ru, mixail96@bk.ru*
[2)]*Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина 36, Томск 634050, Россия, qwert1902@rambler.ru*

В работе представлены результаты сравнительного исследования физико-механических свойств многокомпонентных нитридных покрытий на основе Zr или Cr + (Ti, B, Si, Ni) полученных в газо-металлическом пучково-плазменном образовании, формируемом в полом катоде несамостоятельного тлеющего разряда вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом. Используемым для испарения многокомпонентный катод Ti-B-Si-Ni был изготовлен методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с одновременным прессованием. Микротвердость покрытий исследовались в исходном состоянии и после высокотемпературного отжига на воздухе. Показано, что в исходном состоянии полученные многокомпонентные покрытия (Ti-B-Si-Ni)N, (Zr+Ti-B-Si-Ni)N и (Cr+Ti-B-Si-Ni)N обладали высокой микротвердостью, ≳ 40 ГПа, в зависимости от состава покрытия. После отжига покрытие (Zr+Ti-B-Si-Ni)N отслоилось, а покрытия (Ti-B-Si-Ni)N и (Cr+Ti-B-Si-Ni)N сохранили свою целостность и имели несколько сниженную микротвердость, по сравнению с исходным состоянием.

Ключевые слова: СВС-катоды; вакуумно-дуговое осаждение; нитридные покрытия; твердость; адгезия; рентгеноструктурный анализ.

PROPERTIES OF VACUUM-ARC COATINGS OF (Zr OR Cr + TiBSiNi)N COMPOSITIONS PRODUCED IN BEAM-PLASMA FORMATION

Andrey Leonov[1)], Viktor Savostikov[1)], Vladimir Denisov[1)], Yuliya Denisova[1)],
Anatoly Skosyrsky[1), 2)], Mikhail Savchuk[1)]
[1)]*Institute of High Current Electronics SB RAS, 2/3 Akademichesky ave., 634055 Tomsk, Russia, laa-91@yandex.ru, svm.53@mail.ru, volodyadenisov@yandex.ru, yudenisova81@yandex.ru, mixail96@bk.ru*
[2)]*National Research Tomsk State University, 36 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia, qwert1902@rambler.ru*

The paper presents the results of a comparative study of the physico-mechanical properties of multicomponent nitride coatings based on Zr or Cr + (Ti, B, Si, Ni) obtained in a gas-metal beam-plasma formation formed in a hollow cathode of a non-self-sustained glow discharge by a vacuum-arc plasma-assisted method. The coatings were deposited on the VK-8 hard alloy. The microhardness of the coatings was studied in the initial state and after high-temperature annealing in air at 700°C. It is shown that in the initial state the obtained multicomponent coatings (Ti-B-Si-Ni)N, (Zr+Ti-B-Si-Ni)N and (Cr+Ti-B-Si-Ni)N had a high microhardness of 44.3 GPa, 47.8 GPa and 39.0 GPa, respectively. After high-temperature annealing, the (Zr+Ti-B-Si-Ni)N coating peeled off, while the (Ti-B-Si-Ni)N and (Cr+Ti-B-Si-Ni)N coatings retained their integrity and had a slightly reduced microhardness (22.9 GPa and 28.8 GPa, respectively), compared with the initial state. The coatings will be additionally investigated for heat resistance in real time by X-ray phase analysis using synchrotron radiation.

Keywords: SHS-cathodes; vacuum arc deposition; nitride coatings; hardness; adhesion; XRD.

Введение

В настоящее время эффективным вариантом создания защитно-упрочняющих покрытий, является ионно-плазменное

формирование в их составе набора соединений, обладающих различными, функционально целенаправленными, свойствами. Известно, например, что существенное изменение структуры и свойств нитридных покрытий можно обеспечить путем легирования такими элементами, как Si, B, Al, Ni и др. [1-3]. Такой технологический вариант реализуется или ионно-плазменным испарении набора катодов различного компонентного состава, или испарении катодов, изначально содержащих в своем составе набор заданных элементов и соединений. В отличие, например, от использования мозаичных катодов, более управляемым и перспективным для изготовления композиционных катодов является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), позволяющим изначально получать самые разнообразные сочетания элементов и соединений в катодных материалах и, соответственно, в осаждаемых покрытиях. Кроме того, перспективным ионно-плазменном методом формирования покрытий является осаждение в системе генерации газо-металлических пучково-плазменных образований, формируемых в полом катоде несамостоятельного тлеющего разряда низкого давления при одновременном горении вакуумно-дуговых разрядов. Синтезируемая в полом катоде тлеющего разряда с внешней инжекцией электронов плазма по методу её генерации может быть отнесена к пучково-плазменным образованиям [4, 5]. Таким образом, целью работы являлось исследование физико-механических свойств многокомпонентных покрытий (Ti-B-Si-Ni)N, (Zr+Ti-B-Si-Ni)N и (Cr+Ti-B-Si-Ni)N полученных вакуумно-дуговым осаждение в пучково-плазменном образовании при испарении СВС-катода Ti-B-Si-Ni, хромового и циркониевого катодов.

Основная часть

Для вакуумно-дугового осаждения покрытий составов (Zr или Cr + TiBSiNi)N в работе использовались прессованные СВС-катоды на основе экзотермического сочетания элементов Ti, B, Si в атомном соотношении 2Ti:2B:Si с введением Ni (10 ат.%.) в качестве связки [6] и катоды из хрома (99.8 % Cr) и циркониевого сплава Э110 (0.9-1.1 % Nb). В качестве подложек использовались образцы твердого сплава ВК8 (WC+8% Co) диаметром 8 мм и высотой 6 мм. Покрытия осаждались на модернизированной установке НВВ 6.6-И1 вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом по разрядной схеме (рис. 1) в газо-металлическом пучково-плазменном образовании, формируемом в полом катоде несамостоятельного тлеющего разряда [4-7].

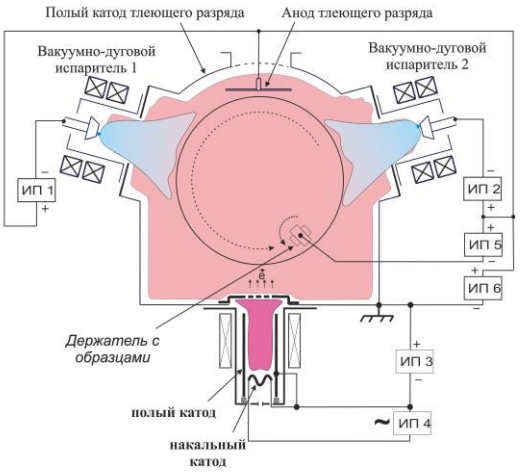


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для реализации процессов напыления покрытий. ИП – источник питания

Тлеющий разряд зажигался между полым катодом (внутренняя поверхность стенок вакуумной камеры) и плоским анодом, который также являлся анодом для дуговых разрядов. Для стабильного горения тлеющего разряда при низких давлениях использовалась инжекция электронов из плазмы несамостоятельного дугового разряда с накаленным и полым катодом, формируемого в источнике «ПИНК». Анодом для несамостоятельного дугового разряда являлся электрод, перекрытый мелкоструктурной сеткой, имеющий потенциал полого катода тлеющего разряда. Часть потока электронов, попадающего на электрод, проходила сквозь ячейки сетки, а затем ускорялась в

прикатодном падении потенциала, осциллируя в полости и ионизируя рабочий газ. Формирование покрытий проводили при отрицательном потенциале смещения на подложке 150 В в газовой смеси N_2/Ar при соотношении 90/10 и общим давлении 0.6 Па. Во всех случаях токи дуговых разрядов составляли: для СВС-катода Ti-B-Si-Ni и хромового 80 А, а для циркониевого катода 60 А. Время осаждения покрытий составляло 90 минут. Для полученных покрытий измерялась микротвердость на приборе KBW-1 (KB Pruftechnik GmbH, Германия) с использованием алмазной пирамиды Виккерса при нагрузке на индентор 0.1 Н (10 г). Покрытий дополнительно были подвергнуты отжигу на воздухе при температуре 700 °С в течение 60 мин в муфельной печи типа SNOL (СНОЛ). С целью имитации термоудара их выгрузка из печи осуществлялась при 300 °С с быстрым остыванием на массивном стальном основании. После такой термообработки на покрытиях вновь измеряли микротвердость по указанной выше методики. Исходная микротвердость HV для покрытий (Ti-B-Si-Ni)N, (Zr+Ti-B-Si-Ni)N и (Cr+Ti-B-Si-Ni)N составила 44.3 ГПа, 47.8 ГПа и 39.0 ГПа соответственно. После высокотемпературного отжига покрытие (Zr+Ti-B-Si-Ni)N полностью отслоилось, поэтому микротвердость этого покрытия не удалось измерить. Однако, покрытия (Ti-B-Si-Ni)N и (Cr+Ti-B-Si-Ni)N сохранили свою целостность после отжига, не отслоились от подложки и обладали несколько сниженной микротвердостью HV 22.9 ГПа и 28.8 ГПа соответственно, что заметно превышает микротвердость подложки из твердого сплава ВК8. Полученные покрытия будут дополнительно исследованы на жаростойкость в режиме реального времени методом рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения.

Заключение

Разработанные многокомпонентные покрытия могут быть использованы в целях повышения износостойкости твердосплавного режущего инструмента, т.к. имеют высокие значения микротвердости и сохраняют достаточно высокие значения ее после отжига на воздухе при 700°С.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования (проект № 075-15-2021-1348) в рамках мероприятия № 3.1.18.

Библиографические ссылки

1. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology* 2000; 125(1-3): 322-330.
2. Daniel R., Musil J., Zeman P., Mitterer C. Thermal stability of magnetron sputtered Zr–Si–N films. *Surface and Coatings Technology* 2006; 201(6): 3368-3378.
3. Mayrhofer P.H., Stoiber M. Thermal stability of superhard Ti–B–N coatings. *Surface and Coatings Technology* 2007; 201(13): 6148-6153.
4. Denisov V.V., Akhmadeev Yu.H., Koval N.N., Kovalsky S.S., Lopatin I.V., Ostroverkhov E.V., et al. The source of volume beam-plasma formations based on a high-current non-self-sustained glow discharge with a large hollow cathode. *Physics of Plasmas* 2019; 26: 123510.
5. Денисов В.В., Денисова Ю.А., Варданян Э.Л., Островерхов Е.В., Леонов А.А., Савчук М.В. Осаждение многослойного покрытия в газометаллическом пучково-плазменном образовании при низком давлении. *Известия вузов. Физика* 2021; 64(1): 125-129.
6. Савостиков В.М., Леонов А.А., Денисов В.В., Денисова Ю.А., Скосырский А.Б., Шулепов И.А. Исследование физико-механических свойств покрытий, полученных вакуумно-дуговым распылением катодов состава Ti–B–Si–Ni, изготовленных с применением самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и прессования. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* 2023; 6: 60-66.
7. Leonov A.A., Denisova Y.A., Denisov V.V., Syrtanov M.S., Shmakov A.N., Savostikov V.M., Teresov A.D. Structure and properties of CrN/TiN multi-layer coatings obtained by vacuum-arc plasma-assisted deposition method. *Coatings* 2023; 13(2): 351.

ОСОБЕННОСТИ ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ЖЕЛЕЗА, ПОЛУЧЕННЫХ НА КВАРЦЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ МЕТОДОМ ИОННО-АССИСТИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ

М.Г. Лукашевич[1)], Ю.А. Бумай[2)], Лю Динчен[1)], А.В. Ющик[1)], Н.М. Лядов[3)], И.А. Файзрахманов[3)], Р.И. Хайбуллин[3)]
[1)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, Lukashevich@bsu.by*
[2)]*Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости 65, Минск 220013, Беларусь, yuabumai@bntu.by*
[3)]*Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, Сибирский тракт 10/7, Казань 420029, Россия, rik@kfti.knc.ru*

Представлены результаты измерения и интерполяции температурных зависимостей сопротивления в интервале 300 – 77 К, магнитополевых зависимостей магнитосопротивления (МС) и эффекта Холла при разных углах ($\varphi = 0^o - 90^o$) между направлением магнитного поля и плоскостью пленки в нанокристаллических пленках железа, полученных на кварцевых подложках методом ионно-ассистированного осаждения. Увеличение сопротивления при понижении температуры описывается экспоненциальной зависимостью с показателем $p = ½$, характерным для межкластерного туннелирования электронов в гранулированных металлах. МС пленок отрицательно и имеет близкие величины продольного и поперечного эффектов. В исходных пленках МС при $\varphi = 90^o$ больше чем при $\varphi = 0^o$, в то время как в отожженных пленках наоборот. Это свидетельствует о перпендикулярной магнитной анизотропии в исходных пленках и ее отсутствии в отожженных. При T = 300 К МС имеет близкую к линейной зависимость, характерную для магнонного МС. Доминирование туннелирования при T = 77 К приводит к уменьшению величины МС и появлению пиков МС в области магнитных полей $B \approx 0{,}5$ Тл. Холловское сопротивление имеет два наклона, обусловленные экстраординарным (B < 1 Тл) и классическим (B > 1 Тл) эффектом Холла, в то время как планарный эффект Холла в этих полях резко уменьшается, отражая доминирование магниторезистивного эффекта.

Ключевые слова: пленка; подложка; железо; электронный транспорт; туннелирование; магнитосопротивление; эффект Холла.

PECULIARITIES OF GALVANOMAGNETIC EFFECTS IN THIN IRON FILMS FORMED ON QUARTZ SUBSTRATES BY THE ION-ASSISTED DEPOSITION

M.G. Lukashevich[1)], Yu. A. Bumai[2)], L. Dingcheng[1)], A.V. Yuschik[1)], N.M. Lyadov[3)], I.A. Fayzrakhmanov[3)], R.I. Khaibullin[3)]
[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, Lukashevich@bsu.by*
[2)]*Belarusian National Technical University, 65 Nezavisimosti Ave., 220013 Minsk, Belarus, yuabumai@bntu.by*
[3)]*Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of RAS, 10/7 Sibirsky Tract, 420029 Kazan, Russia, rik@kfti.knc.ru*

The results of measurement and interpolation of temperature dependences of resistance in the range of 300 - 77 K, magnetic field dependences of magnetoresistance (MR) and the Hall effect at different angles ($\varphi = 0^o - 90^o$) between the direction of the magnetic field and the film plane in nanocrystalline iron films obtained on quartz substrates by ion-assisted deposition. The increase in resistance with decreasing temperature is described by an exponential dependence with the exponent $p = ½$, which is characteristic of intercluster tunneling of electrons in granular metals. The MS of the films is negative and has similar values of the longitudinal and transverse effects. In the original films, the MR at $\varphi = 90^o$ is greater than at $\varphi = 0^o$, while in the annealed films it is vice versa. This indicates a perpendicular magnetic anisotropy in the original films and its absence in the annealed ones. At T = 300 K, MR has a dependence close to

linear, which is characteristic of magnon MR. The dominance of tunneling at T = 77 K leads to a decrease in the MR value and the appearance of MR peaks in the region of magnetic fields B ≈ 0.5 T. The Hall resistance has two slopes due to the extraordinary (B < 1 T) and classical (B > 1 T) Hall effect, while the planar Hall effect sharply decreases in these fields, reflecting the dominance of the magnetoresistive effect.

Keywords: film; substrate; iron; electronic transport; tunneling; magnetoresistance; Hall effect.

Введение

Тонкие пленки и многослойные структуры с магнитным упорядочением, в которых можно реализовать процессы спин-зависимые процессы рассеяния, сильной или слабой локализации носителей заряда, являются базовыми элементами спинтроники. Для их получения наиболее широко используются такие материалы как железо, кобальт и никель. Ранее в температурном диапазоне 300 - 2 К изучены механизмы проводимости и МС в пленках железа, синтезированных ионно-ассистированным осаждением на кремниевых подложках [1]. В данной работе представлены результаты измерения температурной зависимости сопротивления, МС и эффекта Холла в пленках на кварцевых подложках.

Материалы и методы исследования

Тонкие (80 нм) нанокристаллические пленки железа были получены методом ионно-ассистированного осаждения на кварцевых подложках. Технология получения, структурные и магнитные характеристики пленок представлены в [2]. Омические контакты к пленкам изготавливались путем ультразвуковой пайки медных проволочек индиевым припоем. Температурная зависимость сопротивления измерялась в температурном интервале T = 300 - 77 K. Гальваномагнитные явления при разных углах между плоскостью пленки и направлением магнитного поля измерялись в режиме стабилизации тока.

Результаты и их обсуждение

Синтезированные пленки представляют собой наноструктурированный материал, в котором нанокристаллиты α-железа с диаметром порядка ~10 нм, разделены неупорядоченными прослойками аморфной и оксидной фаз железа. В таких средах можно ожидать туннельного или прыжкового переноса электронов, для которых характерно экспоненциальное увеличение сопротивления при понижении температуры [3-5]. Температурная зависимость сопротивления исходной и отожженной пленок показана на рис. 1. В отличие от пленок, синтезированных на кремниевых подложках [2], в исследуемых при T < 200 K наблюдается экспоненциальное увеличение сопротивления $R \sim \exp((T_0/T)^p)$ с коэффициентом p = 1/2. Такая зависимость характерна для гранулированных металлов и обусловлена межгранульным [3, 4] туннелированием электронов.

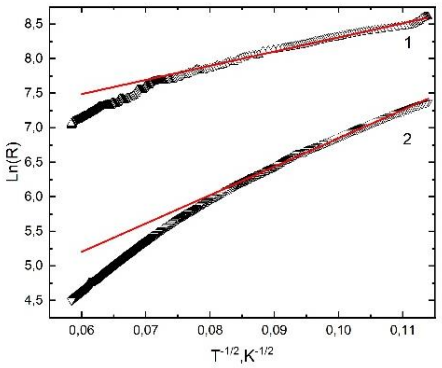


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления исходной (1) и отожженной (2) пленки железа (точки) и их интерполяция экспоненциальной зависимостью с p = 1/2 (линия)

Несмотря на разупорядоченность пленок в них наблюдается характерный для магнонного МС отрицательный эффект с близкой к линейной зависимости от поля. При этом величины поперечного и продольного эффектов близки, что характерно для туннельного транспорта. Петли гистерезиса поперечного при φ = 0º и φ = 90º, а также продольного (φ = 0º) МС для исходной и отожженной пленок при T = 77 K показаны на рис. 2 и 3 соответственно. Отжиг пленок, приводящий к улучшению струк-

турного совершенства, приводит к увеличению МС, а также изменению вида зависимости. В исходных пленках (рис. 2) поперечное МС при φ = 90º больше чем при φ = 0º.

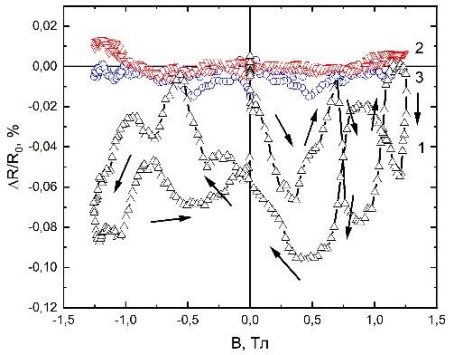


Рис. 2. Поперечное (1 и 2) при разных углах между плоскостью пленки и направлением магнитного поля и продольное (3) МС исходной пленки при Т = 77 К. φº: 1 - 90; 2 - 0; 3 - 0

В то же время в отожженных пленках (рис. 3) МС больше при φ = 0º. Такое изменение величины поперечного МС при отжиге свидетельствует о наличии перпендикулярной магнитной анизотропии в исходных пленках и анизотропию в плоскости при отжиге.

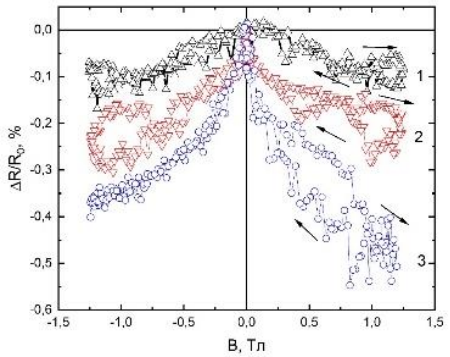


Рис. 3. Поперечное (1 и 2) при разных углах между плоскостью пленки и направлением магнитного поля и продольное (3) МС отожженной пленок при Т = 77 К. φº: 1 - 90; 2 - 0; 3 – 0

Действительно, МС в отрицательно в случае взаимно перпендикулярной ориентации намагниченности пленки и протекающего тока. Переход при отжиге к анизотропии в плоскости приводит к доминированию взаимно перпендикулярной ориентации направлений намагниченности и тока образца при φ = 0º.

На магнитополевых зависимостях холловского сопротивления наблюдается два наклона, характерные для доминирования экстраординарного при В < 1 Тл и обычного эффектов Холла в более сильных полях, свидетельствующих о насыщении намагниченности. При измерении планарного холловского сопротивления наблюдается его резкое уменьшение, обусловленное измерением магниторезистивного эффекта.

Заключение

Пленки железа, синтезированные на кварцевых подложках методом ионно-стимулированного осаждения, находятся на диэлектрической стороне перехода диэлектрик-метал. В исходных пленках МС отрицательно и больше при взаимно перпендикулярной ориентации магнитное поле-плоскость пленки, в то время как в отожженных наоборот. Это свидетельствует о перпендикулярной магнитной анизотропии в исходных пленках и анизотропии в плоскости в отожженных. В магнитном поле В ≈ 0.5 Тл при Т = 77 К обнаружены резкие пики МС, которые обусловлены перестройкой доменной структуры. МС и эффект Холла подтверждают магнитное упорядочение в пленках.

Библиографические ссылки

1.Головчук В.И., Бумай Ю.А., Лукашевич М.Г., Лядов Н.М., Файзрахманов И.А., Хайбуллин Р.И. Корреляция электрических, гальваномагнитных и магнитных характеристик нанокристаллических пленок железа, полученных методом ионно-ассистированного осаждения. *Физика твердого тела* 2021; 63(12): 2096-2105.

2. Lyadov N.M., Vagizov F.G., Vakhitov I.R., Gumarov A.I., Ibragimov Sh.Z., Kuzina D.M. et al. *Vacuum 2019;* 168: 108860.

3. Abeles B., Sheng P., Coutts M., Arie Y. Structural and electrical properties of granular metal films. *Adv. Phys.* 1975; 24: 407-461.

4. Sheng P., Abeles B, Arie Y. Hopping conduction in granular metals. *Phys. Rev. Lett.* 1973; 33(21): 44-47.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ Mo НА ПОДЛОЖКЕ Si ДЛЯ СОЗДАНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ИК-ИЗЛУЧАТЕЛЯ

О.М. Михалкович[1)], С.М. Барайшук[2)], Т.М. Ткаченко[2)]
[1)]*Белорусский государственный педагогический университет имени М. Танка, ул. Советская 18, Минск 220030, Беларусь, Phyzbober@tut.by*
[2)]*Белорусский государственный аграрный технический университет, пр. Независимости 99, Минск 220012, Беларусь, bear_s@rumbler.ru*

В работе представлены исследования композиционного состава, топографии поверхности и удельного сопротивления структур пленка на основе Mo/кремний изготовленных комбинацией различных методов (осаждение покрытий ассистированное собственными ионами (ОПАСИ) и магнетронного распыления) и режимов нанесения. Конструкции и состав полученных систем делают возможным их применение в качестве тонкопленочных ИК- излучателей на основе $MoSi_2$ крайне важных, при создании оптических газоанализаторов, построенных на принципе бездисперсионной ИК спектроскопии. Установлено, что получаемая методом ОПАСИ Mo пленка содержит атомы кремния, углерода, кислорода и водорода. Показано, что получаемое покрытие достаточно гетерогенно, с достаточно низким удельным сопротивлением и при соответствующей толщине может быть использовано в качестве источника ИК излучения.

Ключевые слова: тонкие пленки; композиционный состав; структура поверхности; ИК-излучатель.

INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF Mo-BASED FILM ON Si SUBSTRATE FOR PREPARE OF THIN-FILM IR EMITTER

O.M. Mikhalkovich[1)], S.M. Baraishuk[2)], T.M. Tkachenko[2)]
[1)]*Belarusian State Pedagogical University named after Maxim Tank, 18 Sovetskaya Str., 220030 Minsk, Belarus, phyzbober@tut.by*
[2)]*Belarusian State Agrarian Technical University, 99 Nezavisimosti Ave., 220023 Minsk, Belarus, bear_s@rumbler.ru*

In this paper a composite structure, surface topography and resistivity of Mo film/silicon structures prepared by combination of various methods (self-ion-assisted deposition (SIAD) of coating and magnetron sputtering) and deposition modes are discussed. Rutherford backscattering of He^+ ions and computer program RUMP were applied to investigate a composition of surface. Atomic Force Microscopy surface observations were used to investigate the topography of modified surfaces. Self-ion-assisted deposits on silicon were prepared using 5 kV ions irradiation during the deposition molybdenum neutral fraction generated from vacuum arc plasma. The deposition of the covering has occurred at the vacuum in the working chamber ~10^{-2} Pa. The exposition time varied from 1 to 12 hours. The density of ionic current at the deposition of the covering has changed in the range of 3 to 5 μA/cm^2. It is established, that coatings composition includes atoms of the molybdenum (average 7 at. %), atoms of silicon from the substrate (average 4.5 at. %), atoms of technological impurity hydrogen (5-10 at. %), carbon (50-55 at. %) and oxygen (25- 30 at. %). It has been determined that the penetration of metal atoms into the interior of the sample occurs as a result of radiation-stimulated diffusion, of silicon atoms due to interdiffusion. It is shown that the resulting coating is sufficiently heterogeneous, with a sufficiently low resistivity and, with an appropriate thickness, can be used as an IR emitter.

Keywords: thin films; composition; surface structure; IR emitter.

Введение

Проектирование и изготовление сенсоров, регистрирующих в воздухе различных газовых примесей, таких как угарный (CO) и углекислый (CO_2) газы, метан (CH_4), аммиак (NH_3) и других газов, является важной и актуальной задачей. Проблема становится особо значимой в связи с высоким уровнем загазованности среды, а с учетом необходимости импортозаме-

щения делает актуальной разработку элементов сенсорных систем. Многие газы имеют характерные полосы поглощения в инфракрасной области спектра длин волн, обусловленные изменением колебательно-вращательного состояния молекул газа под действием ИК-излучения [1]. Конструкции, состав и технология получения тонкопленочных ИК- излучателей на основе $MoSi_2$, при создании оптических газоанализаторов построенных на принципе без дисперсионной ИК спектроскопии крайне важны. Дисилицид молибдена является подходящим высокотемпературным материалом для использования в таких приложениях, поскольку он имеет высокую температуру плавления (2030°C), относительно низкую плотность (6,24 г/см^3), высокую теплопроводность (52 Вт/м·К), переход от хрупкого к пластичному около 1000°C, он имеет высокую температуру плавления, обладает стабильностью в различных агрессивных и окислительных средах. Плазменное напыление является очень эффективным методом получения композиционных покрытий $MoSi_2$ сформованных распылением компонентов [2]. Метод ОПАСИ обеспечивает адгезию пленки к подложке на атомном уровне [3].

Экспериментальная часть

Подготовка подложек осуществлялась осаждением пленок на основе Mo на кремний ОПАСИ. Ускоряющее напряжение составляло 5 кВ. Плотность ионного тока варьировалась в пределах 50-100 μA/cm^2. Вакуум в мишенной камере в области держателя образцов составлял $1\cdot10^{-2}$ Па. Время экспозиции составляло 1, 3, 6 и 12 часов. После чего на поверхность наносилось покрытие методом магнетронного распыления. Элементный послойный анализ конструкций пленка/кремний выполняли, используя резерфордовское обратное рассеяние (РОР) ионов гелия He^+ с E_0 = 1.95 МэВ и геометрией рассеяния $\theta_1=0^o$, $\theta_2=12^o$, $\theta=168^o$, где θ_1, θ_2 и θ - углы влета, вылета и рассеяния соответственно, и компьютерное моделирование экспериментальных спектров РОР по программе RUMP [4]. Поверхность пленок исследовали с использованием атомно-силового микроскопа NT 206 (Microtestmachines Co) в контактном режиме. Резестивные свойства поверхности исследовались с использованием ПИУС-1УМ-К.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные спектры РОР ионов гелия от Si модифицированного осаждением Mo пленки, методом ОПАСИ при ускоряющем потенциале 5 кВ в течении 6 часов, показаны на рис. 1.

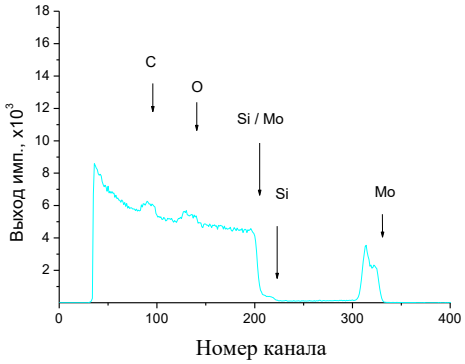


Рис. 1. Спектры ОР ионов гелия с E_0=1.95 МэВ от Si модифицированного ионно-ассистированным осаждением Mo пленки при Uacc=5kB и $t_{эксп}$=6ч

На спектре РОР ионов гелия от структуры Mo пленка/Si, рис. 1 наблюдается сдвиг сигнала от кремния в область меньших номеров каналов (220-225 каналы), свидетельствующий о том, что на поверхности кристаллов кремния образуется тонкая пленка. Сигнал, имеющийся в области 330 – 355 каналов также подтверждает наличие Mo в осаждаемой на Si плёнке толщиной 200 нм. Увеличение сигнала выхода в области 100 и 150 каналов свидетельствует о присутствии в осажденных на Si пленок атомов C и O. В области 222-224 каналов формируется ступенька. Её появление отражает тот факт, что в состав пленки, осаждаемой на поверхность Si образца. Результаты послойного анализа состава сформированной методом ОПАСИ структуры Mo пленка/кремний представлены на рис. 2.

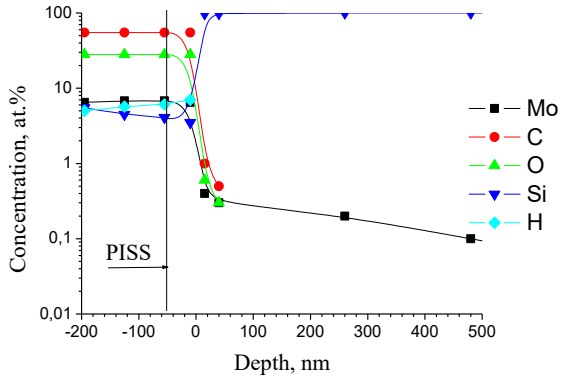


Рис. 2. Распределение элементов по глубине в структуре Mo пленка/кремний, сформированной методом ОПАСИ ассистированием при Uacc=5kB и $t_{эксп}$=6ч

Распределение элементов в массиве пленки практически равномерное. Концентрация атомов Mo, Si, C, O, H в пленке составляет в среднем 7, 4.5, 55, 28, 6 ат.% соответственно. Mo в кремнии идентифицируется на глубине в 800-1000 нм с концентрацией 0.05 ат.%. Атомы C и O проникают в Si на сравнительно малую глубину в 40 нм с концентрацией 0.6 и 0.3 ат.% соответственно. Наличие кремния в пленке с концентрацией порядка 5 ат. % свидетельствует о его диффузии в пленку в составе силицида, в то время как, C,O,H идентифицируются из гидроксильной группы вакуумного масла.

Примеры изображения поверхности Mo пленки по результатам атомно-силовой микроскопии и приведены на рис. 3.

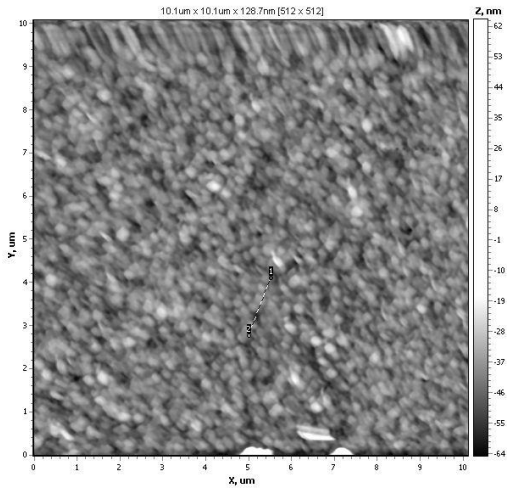


Рис. 3. Пример АСМ-изображения участка поверхности полученных покрытий

На рис. 3 видно образование зеренной структуры на поверхности Si после магнетронного формирования Mo пленки, результаты оценки размеров таких структур показывают, длину 50-70 нм шириной 30-50 нм, а анализ их распределения по поверхности показывает преимущественную ориентацию в одном направлении.

Измерение удельного сопротивления полученных пленок непосредственно после нанесения показали средние значения $5\cdot10^{-4}$Ом·м, с незначительным разбросом по площади. После циклического нагрева до 500^0 (100 циклов) удельное сопротивление незначительно выросло до $5.4\cdot10^{-4}$Ом·м, все еще позволяя использовать такое покрытие в качестве ИК излучателя.

Заключение

В работе получены структуры покрытие подложка, содержащие силициды молибдена, имеющие равномерное распределение по поверхности достаточную термостабильность сопротивление позволяющие предположить, возможность формирования конструкции пленка/подложка для ИК излучателя и сенсора ИК излучения, групповым методом на единой Si-пластине.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь № ГР 20211394 и № ГР 20211250.

Библиографические ссылки

1. Mao J., Ding S., Li S., Li Y., Lin F., Zeng X. [et. al] Preparation and investigation of $MoSi_2$/SiC coating with high infrared emissivity at high temperature *Surface & Coatings Technology* 2019; 358: 873-878.
2. Peters M.I, Vaidya R. U., Castro R. G., Petrovic J.J., Hollis K.J., Gallegos D. E. Functionally graded $MoSi_2$-Al_2O_3 tubes for temperature sensor application. *Materials Research Society Bulletin* 1993; XVIII35.
3. Tashlykov I.S., Belyj I.M. Coating methods: patent BY 2324. Published 16.03.1998 (in Russian)
4. Doolittle L.R. A semiautomatic algorithm for Rutherford backscattering analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Sec. B, Beam Interactions with Materials and Atoms*. 1986; 15(1): 227-231.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК Ge/Si ПРИ ЭПИТАКСИИ ИЗ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ

А.В. Мудрый[1)], В.Д. Живулько[1)], В.А. Зиновьев[2)], А.Ф. Зиновьева[2)], Ж.В. Смагина[2)], А.В. Двуреченский[2)]
[1)]*Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Минск 220072, Беларусь, vad.zhiv@gmail.com*
[2)]*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН, Новосибирск 630090, Россия*

Исследована фотолюминесценция наноструктур Ge/Si с квантовыми точками (КТ) Ge, созданными при молекулярно-лучевой эпитаксии в условиях частичной ионизации пучков Ge^+. Обнаружено, что воздействие ионов Ge^+, ускоренных напряжением до ~ 2 кВ в процессе ионно-молекулярной эпитаксии, приводит к модификации КТ Ge в многослойных наноструктурах Ge/Si. Установлено, что имплантация ионов Ge^+ в процессе осаждения КТ Ge, приводит к образованию дефектов структуры на границах раздела нанослоев Ge и Si, обуславливающих увеличение интенсивности полос фотолюминесценции в спектральной области ~ 0.7 – 0.9 эВ. Обсуждается механизм излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда в наноструктурах Ge/Si с КТ Ge.

Ключевые слова: наноструктуры; молекулярно-лучевая эпитаксия; облучение; фотолюминесценция.

PHOTOLUMINESCENCE OF Ge/Si QUANTUM DOTS AT EPITAXY FROM ION-MOLECULAR BEAMS

A.V. Mudryi[1)], V.D. Zhivulko[1)], V.A. Zinovyev[2)], A.F. Zinovieva[2)], Zh.V. Smagina[2)], A.V. Dvurechenskii[2)]
[1)]*Scientific-Practical Material Research Centre of the National Academy of Science of Belarus, 220072 Minsk, Belarus, vad.zhiv@gmail.com*
[2)]*Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia*

The photoluminescence of Ge/Si nanostructures with Ge quantum dots (QDs) produced by molecular beam epitaxy under conditions of partial ionization of Ge^+ beams have been studied. It was found that the action of Ge^+ ions that are accelerated by voltages to ~ 2 kV during ion-molecular epitaxy leads to the modification of Ge QDs in multilayer Ge/Si nanostructures. It was determined that the implantation of Ge^+ ions during the deposition of Ge quantum dots leads to the formation of structural defects at the interfaces between the Ge and Si nanolayers, which causes an increase in the intensity of the photoluminescence bands in the spectral region of 0.6 ~ 0.8 eV. The mechanism of radiative recombination of nonequilibrium charge carriers of Ge/Si nanostructures with QDs of Ge has been discussed.

Keywords: nanostructure; molecular beam epitaxy; irradiation; photoluminescence.

Введение

Создание наноструктур Ge/Si с КТ Ge методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) является одним из приоритетных направлений для полупроводниковой оптоэлектроники и нанофотоники [1-4]. В последние годы была продемонстрирована возможность реализации на их основе высокоэффективных светодиодов, лазеров и фотоприемников для инфракрасной области спектра 1.1-5.0 мкм [2, 4]. Установлено, что увеличение интенсивности электро- и фотолюминесценции наноструктур Ge/Si при комнатной температуре может быть достигнуто при имплантации ионов Ge в процессе зарождения КТ Ge при эпитаксиальном росте [2, 5]. В настоящей работе приведены данные по исследованию фотолюминесценции наноструктур Ge/Si с КТ Ge, созданных из ионно-молекулярных пучков и обычном эпитаксиальном росте.

Материалы и методы

Исследовались наноструктуры Ge/Si с КТ Ge созданными методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на подложках монокристаллического Si p-типа проводимости. Наноструктура состояла из 10 чередующихся нанослоев Si и Ge сформированных при температурах ~ 500–700 °C на подложке Si на буферном слое Si ~ 100 нм осажденном методом МЛЭ. Основная область наноструктуры включала восемь чередующихся слоев: Ge ~ 5.5 МС (1 МС ~ 1.41 Å) осажденных при T ~ 500 °C и Si ~ 15 нм при T ~ 600 °C. Затем наноструктура Ge/Si закрывалась слоем Si с толщиной ~ 25 нм при T ~ 600 °C, образец 1. Для образца 2 формирование слоев Ge проводилось в процессе ионно-молекулярной эпитаксии при воздействии ионов Ge^+, ускоренных напряжением до ~ 2 кВ. Эти сравнительные эксперименты позволили выявить влияние воздействия ионов Ge^+ на люминесцентные характеристики наноструктур Ge/Si с КТ Ge. Измерение спектров фотолюминесценции (ФЛ) проводилось по методике [5].

Результаты и их обсуждение

Как видно из рисунка 1, для образцов 1 и 2 при температуре T ~ 4.2 K в спектрах ФЛ в области энергий > 1.03 эВ присутствует полоса BE_{TO} ~ 1.092 эВ, обусловленная излучательной рекомбинацией экситонов, связанных на атомах бора, как основной легирующей примеси в Si p-типа проводимости. При этом излучательная рекомбинация локализованных экситонов происходит с участием поперечных оптических фононов с энергией TO ~ 58 мэВ. При T ~ 78 K в спектрах ФЛ наблюдается полоса FE_{TO} ~ 1.1 эВ, обусловленная рекомбинацией свободных экситонов с участием TO фононов, а при T ~ 300 K полоса BB ~ 1.08 эВ отнесена к межзонным оптическим переходам при рекомбинации электронов и дырок в подложке и слоях Si в наноструктурах Ge/Si с КТ Ge, рисунок 1. Как видно на рисунке 1 в диапазоне температур от 4.2 до 300 K в спектрах ФЛ в области энергий < 0.9 эВ присутствует полоса QD1~ 0,76 эВ, которая может быть отнесена к излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда на КТ Ge в наноструктурах Ge/Si.

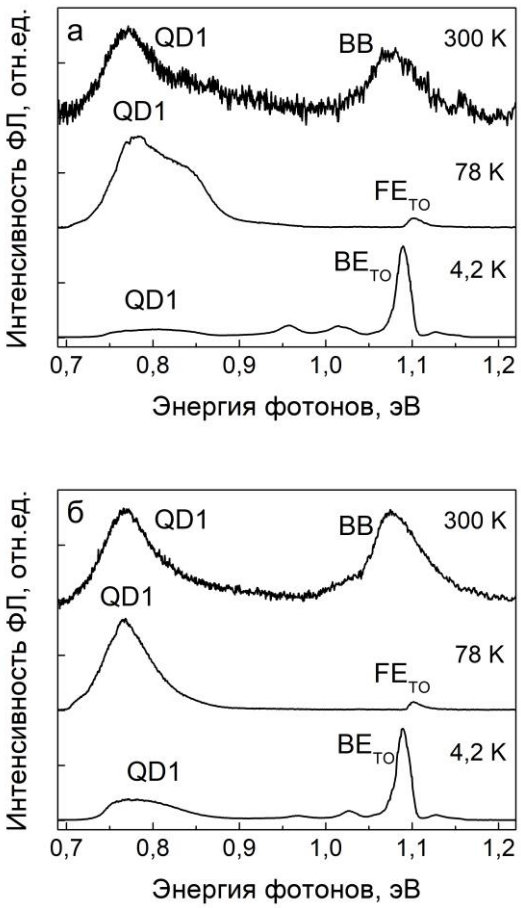


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции наноструктур Ge/Si с КТ Ge: а – без облучения, образец 1; б – с облучением ионами Ge^+, образец 2

Сравнительный анализ показал, что для образца 2, облученного ионами Ge^+ в процессе МЛЭ, характерна более высокая интенсивность полосы QD1 в 3-4 раза, смещение в область низких энергий и изменение спектральной формы по сравнению с аналогичными оптическими характеристиками для образца 1. Для определения механизмов излучательной рекомбинации при T ~ 78 K измерены спектры ФЛ для различных плотностей мощности лазерного излучения в диапазоне 0.21 – 4 Вт/см^2 (рис. 2).

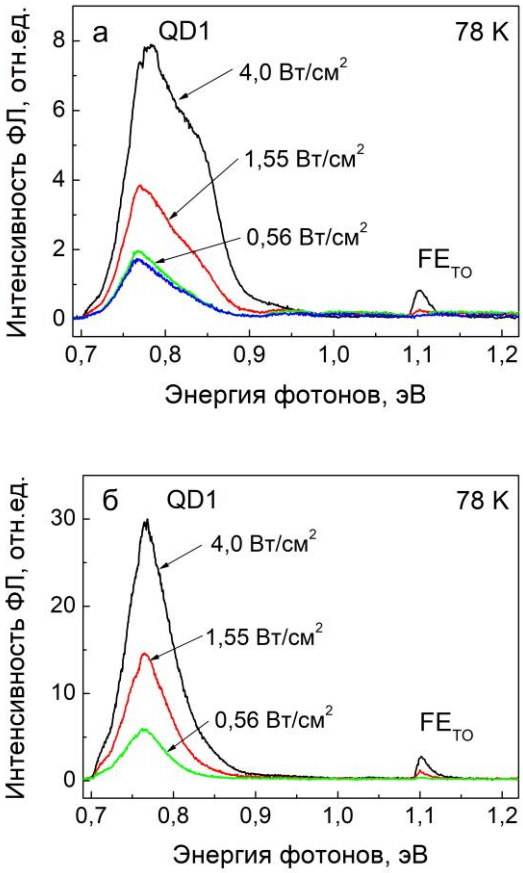


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции наноструктур Ge/Si с КТ Ge при различных интенсивностях лазерного возбуждения: а – без облучения, образец 1; б – с облучением ионами Ge^+, образец 2

Коэффициент j (смещение максимума полосы на порядок изменения плотности мощности лазерного излучения) полосы QD1 для образцов 1 и 2 составил 17 мэВ и 4 мэВ, соответственно. Для образцов 1 и 2 установлено, что зависимость интенсивности полос QD1 от мощности возбуждения описывается формулой $I(P) = P^k$, где $k \sim 0.75$ (образец 1) и 0.83 (образец 2). Более низкое значение коэффициента j, высокая интенсивность полосы QD1 и увеличение численного значения коэффициента k свидетельствуют об улучшении структуры КТ Ge в образце 2. Анализ оптических характеристик обоих типов наноструктур Ge/Si с КТ Ge указывает на преимущество использования частично ионизованных пучков ионов Ge^+ в процессе зарождения КТ Ge. Увеличение интенсивности полосы ФЛ может быть объяснено эффектом аморфизации осаждаемых КТ Ge в процессе их роста при воздействии ионов Ge^+ с частичной ионизацией молекулярных пучков и температуре ~ 500 °C и последующей их рекристаллизации при температуре ~ 600 °C для формирования закрывающих слоев Si в наноструктурах Ge/Si с КТ Ge. Предполагается, что полоса QD1 ~ 0.76 эВ обусловлена излучательной рекомбинацией электронов, локализованных в Si, и дырок, локализованных в КТ Ge.

Заключение

Воздействие ионно-молекулярных пучков в процессе эпитаксиального роста КТ Ge в наноструктурах Ge/Si приводит к модификации границ раздела Si-Ge и образованию дефектов структуры значительно увеличивающих интенсивность полос фотолюминесценции в инфракрасной спектральной области 0.7 – 0.8 эВ (~ 1.6 мкм), что необходимо для повышения эффективности светодиодов и развития кремниевой оптоэлектроники и нанофотоники.

Работа выполнена по ГПНИ «8. Материаловедение, новые материалы и технологии», задание 2.2.1.

Библиографические ссылки

1. Dvurechenskii A. et al. Photoluminescence from ordered Ge/Si quantum dot group grown on the strain-patterned substrates. *Phys. Stat. Sol. C.* 2017; 2: 1700187 (6pp.)
2. Grydlik M. et al. Lasing from glassy Ge quantum dots in crystalline Si. *ACS Photonics* 2016; 3: 298-303.
3. Zinovieva A. F. et al. Photoluminescence of compact GeSi quantum dots groups with increased probability of finding an electron in Ge. *Scientific Reports* 2020; 10: 9308 (9 pp.).
4. Yakimov A., Kirienko V., Bloshkin A., Dvurechenskii A., Utkin D. Quantum dot based mid-infrared photodetector enhanced by a hybrid metal-dielectric optical antenna. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2020; 53: 335105 (7 pp.).
5. Zinovyev V. A. et al. Si-based light emitters synthesized with Ge^+ ion bombardment. *J. Appl. Phys.* 2021; 130: 153101 (8 pp.)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С НАНОПОРИСТЫМИ МАТРИЦАМИ ИЗ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Е.Н. Муратова[1)], А.А. Шемухин[2)], Ю.В. Балакшин[2)], А.П. Евсеев[2)], В.А. Мошников[1)]
[1)]*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет им. В.И. Ульянова (Ленина) «ЛЭТИ», ул. Проф. Попова 5, Санкт-Петербург 197376, Россия, sokolovaeknik@yandex.ru*
[2)]*Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1/2, Москва 119991, Россия, shemuhin@gmail.com*

В работе были приготовлены и исследованы два типа нанопористых мембран из оксида алюминия с использованием разных кислот. Структурные особенности образцов исследованы методами сканирующей электронной спектроскопии. В экспериментах по ионному облучению диэлектрических каналов на основе пористого оксида алюминия изучено пропускание и рассеяние ускоренных ионов He^+. В качестве источника пучка He^+ с энергией 1,7 МэВ использовался ускоритель ионов. Рассеяние ионов изучалось методом резерфордовской спектрометрии обратного рассеяния. Наблюдался переход гелия через нанопористый оксид алюминия под разными углами между нормалью к образцу и направлением пучка. Благодаря малоугловому рассеянию это позволяет транспортировку ускоренных заряженных частиц по диэлектрическим капиллярам и, как следствие, локализацию эффектов облучения высокоэнергетическими ионами.

Ключевые слова: локализованные радиационные эффекты; нанопористый оксид алюминия; мембраны; ионные пучки; обратное резерфордовское рассеяние.

INTERACTION OF ION RADIATION WITH NANOPOROUS MATRICES OF ANODIC ALUMINA

E.N. Muratova[1)], A.A. Shemukhin[2)], Yu.V. Balakshin[2)], A.P. Evseev[2)], V.A. Moshnikov[1)]
[1)]*Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", 5 Prof. Popova Str., 197376 Saint Petersburg, Russia, sokolovaeknik@yandex.ru*
[2)]*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, 1/2 Leninskie gory, 119991 Moscow, Russia, shemuhin@gmail.com*

In work, two types of nanoporous alumina membranes were prepared using different acids and were tested. Structural features of the samples were investigated by scanning electron spectroscopy. Transmission and scattering of accelerated He^+ ions were studied in experiments on ion irradiation of dielectric channels based on porous alumina. Ion accelerator was used as a source of the He+ beam with an energy of 1.7 MeV. A scattering of ions was studied by Rutherford backscattering spectrometry. Helium transition through nanoporous alumina at various angles between the normal to the sample and the beam direction were observed. Owing to the small angle scattering, it allows the transportation of the accelerated charged particles through the dielectric capillaries, and, as a result, localization of high energy ion irradiation effects.

Keywords: localized radiation effects; nanoporous alumina; membranes; ion beams; Rutherford backscattering.

Введение

Тема прохождения положительных ионов через диэлектрический канал начала интенсивно изучаться в 1990-х годах с момента открытия направляющего эффекта. Интерес вызывает коэффициент фокусировки ускоренных пучков ионов, который определяется как отношение плотностей входного и выходного токов [1] и зависит от типа и энергии ионов и формы капилляра. Он изменяется в широком диапазоне от 10 для Ar^{8+} с энергией 8 кэВ до 1000 для He^+ с энергией 2 МэВ. Исследования [2, 3] показали, что диэлектрические микро- и нанокапиллярные структуры имеют большой потенциал для реше-

ния большого числа решения прикладных задач, таких как вывод ионного пучка на воздух для микроэлементного анализа методом индуцированного частицами рентгеновского излучения и спектрометрии обратного резерфордского рассеяния, локального микроэлементного анализа, микро- и нанолитографии и облучения биологических объектов.

В отношении оксида алюминия с пористой структурой был проведен определенный объем работ, связанных с переходом пучка и изменением его параметров на выходе. Большое внимание было уделено влиянию параметров пористой структуры на свойства выходящего пучка. В работе [4] исследовано сечение торможения протонов и дейтронов в фольгах из оксида алюминия в области энергий 0.9 – 2.5 МэВ. Наличие пор изменяет потери энергии при прохождении частиц через образец, но позволяет проявить направляющий эффект с требуемой конфигурация. Малая расходимость луча на выходе из мембраны делает пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) перспективным материалом для использования в качестве масок для нанолитографии [5].

В представленной работе представлена методика изготовления матрицы ПАОА с использованием различных электролитов и исследованы оптические свойства полученных образцов, в том числе пропускание с помощью метода RBS. Рассмотрена зависимость прохождения ионов через матрицу от угла падения луча на образец.

Основная часть

Матрицы диэлектрических каналов на основе ПАОА формировались методом электрохимического анодирования. В качестве подложки использовалась алюминиевая фольга толщиной от 20 до 50 мкм. Геометрические размеры пор зависят от технологических условий формирования мембраны в широком диапазоне [6]. Диаметр пор может варьироваться от нанометров до микрометров. На структуру влияют варируемые технологические параметры (состав электролита, напряжение и т.д.).

При использовании электролита на основе H_2SO_4 были сформированы мембраны толщиной около 10 мкм, со средним диаметром пор 20 нм, толщиной барьерного слоя ≈ 200 нм и концентрацией пор в них 350 шт./мкм^2. С другой стороны, геометрические параметры мембран, полученных в электролите на основе H_3PO_4, следующие: средний диаметр пор 80 нм, толщина пористого слоя 10 мкм, толщина барьерного слоя ≈ 200 нм, концентрация пор 50 шт/мкм^2.

Для исследования прохождения ионного пучка через диэлектрические каналы использовалась установка на базе ускорителя АН-2500, расположенного в НИИЯФ МГУ [7, 8]. Была создана специальная экспериментальная камера, включающая коллиматорные диафрагмы, систему контроля пучка, систему регистрации обратно рассеянных ионов и гониометрическую систему. Для удобства работы внутри вакуумной камеры ускорителя все мембраны были закреплены с помощью фторопластового дискового каркаса. Это позволило избежать деформации образцов при испытаниях.

На мембрану поступает коллимированный пучок ионов He^+ с энергией 1.2 МэВ: часть пучка проходит через капилляры, а другая часть рассеивается. Во всех экспериментах детектируемый угол рассеяния составлял 120°. Диаметр пучка на мембране составлял около 1 мм. Остаточное давление в камере не превышало $5 \cdot 10^{-4}$ Па. Плотность тока на мишени поддерживалась постоянной на уровне 4 нА.

Результаты ускоренного прохождения пучков через мембраны, приготовленные в электролите на основе H_2SO_4, показали, что интенсивность прошедшего пучка практически не изменяется в пределах 2.5 градусов. Уменьшение сигнала в два раза соответствует повороту цели на 3 градуса. Измеренный коэффициент пропускания находился в диапазоне 0.50-0.625, в зависимости от толщины образца. В то же

время при отклонении в 3 градуса в высокоэнергетической части спектра практически отсутствуют обратнорассеянные частицы от Hf, а в случае регистрации точным прибором проходит 25% пучка.

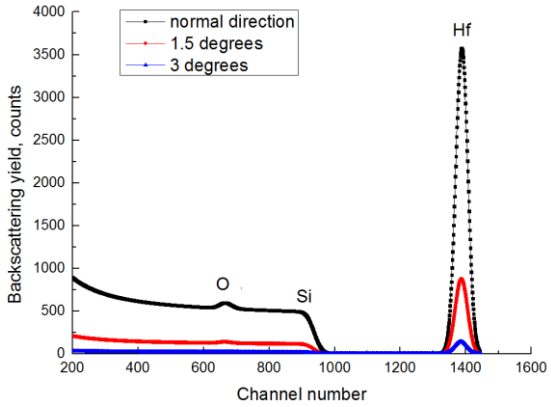


Рис. 1. Энергетический спектр обратно рассеянных ионов He^+ с энергией 1200 кэВ. Черная кривая — спектр в направлении нормали, красная кривая — спектр при отклонении 1.5 градуса от нормали, синяя кривая — спектр при отклонении 3 градуса

Показано, что при малом угловом рассеянии на стенке мембраны генерируется достаточно большое количество электронов, что необходимо учитывать при дальнейшем использовании таких мембран.

Заключение

В работе были исследованы мембраны на основе пористого анодного оксида алюминия с системой упорядоченных наноразмерных (диаметр пор 20 нм и более) капилляров. Установлено, что пропускание пучков высокоэнергетических ионов для мембран на основе H_2SO_4 значительно выше, чем на основе H_2SO_4, что можно объяснить структурными различиями.

Мембраны на основе ПАОА успешно использовались для обеспечения транспорта потока высокоэнергетических ионов гелия: для мембран с диаметром пор 20 нм коэффициенты пропускания находятся в диапазоне 0,50-0,625.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда № 23-42-10029 от 20.12.2022, https://rscf.ru/project/23-42-10029/».

Библиографические ссылки

1. Stolterfoht N., Bremer J.-H., Hoffmann V. et.al. Transmission of 3 keV Ne^{7+} Ions through Nanocapillaries Etched in Polymer Foils. *Evidence for Capillary Guiding, Phys. Rev*. Lett. 2002; (88): 133201.
2. Fujita N., Ishii K., Ogawa H. Development of two-dimensional mapping technique by in-air-PIXE with metal capillary. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 2011; (269): 1023-1025.
3. Grotzer M.A., Schültke E., Bräuer-Krisch E., Laissue J.A. Microbeam radiation therapy: Clinical perspectives. *Phys. Medica.* 2015; (31): 564-567.
4. Clark Turner D., Mangelson N.F., Rees L.B. Determination of aluminum oxide stopping cross sections for protons and deuterons by backscattering from thin targets. *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B.* 1995; *(*103): 28-32.
5. Reddy P.R., Ajith K.M., Udayashankar N.K. Structural and optical analysis of silver nanoparticles grown on porous anodic alumina membranes by electro-less deposition. *Mater. Today Proc.* 2019; (19): 2633-2638.
6. Muratova E.N., Luchinin V.V., Moshnikov V.A. et.al. Features of the formation of nanoporous membranes based on alumina from foil and new fields of applications. *Glas. Phys. Chem.* 2017; (43): 163-169.
7. Shemukhin A.A., Balaskshin Y. V., Evseev A.P., Chernysh V.S. The parameter influence of ion irradiation on the distribution profile of the defect in silicon films, Nucl. Instruments *Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 2017; *(*406): 507-510.
8. Luchinin V. V., Moshnikov V.A., Muratova E.N., Samigullin R.S. Formation of ordered nanoscale capillary membranes based on anodic alumina, *J. Phys. Conf. Ser*. 2015; (586): 012008.

ПЛАЗМОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ИК ИЗЛУЧЕНИЯ В СТРУКТУРАХ С ОСТРОВКОВЫМ ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ

А.И. Мухаммад, П.И. Гайдук
Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, rct.muhammadAI1@bsu.by, gaiduk@bsu.by

Плазмонные поглотители инфракрасного излучения с островковым поверхностным слоем могут обеспечить практически идеальное поглощение в необходимом спектральном диапазоне. В работе приведен обзор плазмонных поглотителей с простыми геометриями островковых поверхностных слоев, которые позволяют улучшить характеристики и упростить изготовление ИК фотоприемников. Рассмотрен процесс возникновения плазмонных колебаний в структурах металл-диэлектрик-металл (МДМ). Проведен анализ теоретического спектра поглощения структуры $Ti/SiO_2/Si_3N_4/Si$ с островковым поверхностным слоем. Показано, что пик поглощения на длине волны 6 мкм с интенсивностью более 99% связан, вероятнее всего, с плазмонным поглощением. При этом уровень поглощения этой структуры в диапазоне 2-10 мкм не опускается ниже 40%.

Ключевые слова: метаматериалы; многослойные поглотители; ИК-излучение; спектры поглощение; плазмонный резонанс

PLASMON ABSORPTION OF IR RADIATION IN STRUCTURES WITH AN ISLAND SURFACE LAYER

A. Mukhammad, P. Gaiduk
Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., Minsk 220030, Belarus
rct.muhammadAI1@bsu.by, gaiduk@bsu.by

Plasmonic absorbers of infrared radiation with an island surface layer can provide almost perfect absorption in the required spectral range. The paper presents a review of plasmonic absorbers with simple geometries of island surface layers, which improve the characteristics and simplify the manufacture of IR photodetectors. The process of occurrence of plasmon oscillations in metal-dielectric-metal (MIM) structures is considered. The theoretical absorption spectrum of the $Ti/SiO_2/Si_3N_4/Si$ structure with an island surface layer is analyzed. It is shown that the absorption peak at a wavelength of 6 μm with an intensity of more than 99% is most likely associated with plasmon absorption. In this case, the absorption level of this structure in the range of 2-10 μm does not fall below 40%.

Keywords: metamaterials; multilayer absorbers; IR radiation; absorption spectra; plasmon resonance.

Введение

Многослойные поглотители инфракрасного излучения со структурированным поверхностным слоем вызывают большой интерес из-за резонансных характеристик, сверхтонкой толщины, небольшого веса, а также высокой поглощающей способности [1]. Эффективные поглотители среднего инфракрасного диапазона играют важную роль в военной разведке, мониторинге окружающей среды, контроле пожарной безопасности, ночном видении, медицине. Поэтому разработка идеальных поглотителей инфракрасного диапазона с небольшой толщиной и простой геометрией поверхностного слоя является важной и актуальной областью исследований [2].

В настоящей работе после краткого обзора существующих конструкций ИК поглотителей приведены результаты исследований поглощающей способности структуры $Ti/SiO_2/Si_3N_4/Si$ с островковым поверхностным слоем.

На рисунке 1 приведены примеры поглотителей ИК-излучения с островковым поверхностным слоем [1-5]. Разными авторскими группами были предложены и исследованы многослойные структуры со структурированным поверхностным слоем с целью создания близкого к идеальному поглотителя ИК-излучения. Большая часть структур состоит из трех слоев: металл-диэлектрик-металл (МДМ).

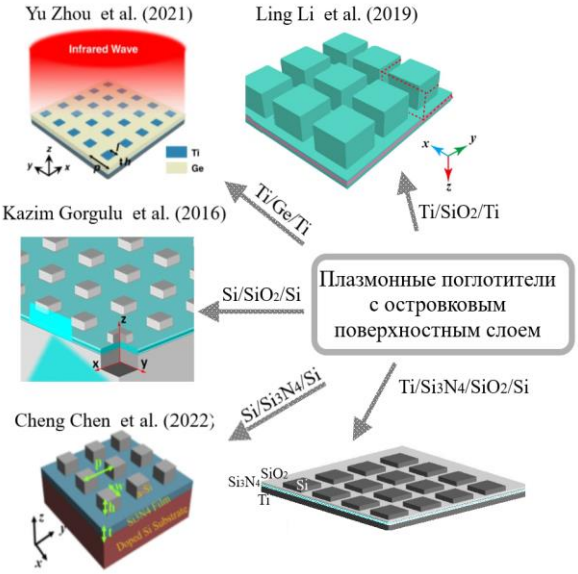


Рис. 1. Примеры островковых структур, предложенные в работах [1–5], которые могут использоваться в качестве плазмонных поглотителей в ИК-диапазоне

На длинах волн ближнего инфракрасного диапазона почти полное поглощение излучения может быть достигнуто путем взаимодействия поверхностных плазмонов с периодически расположенными островками поверхностного слоя [2]. Такое поглощение может наблюдаться даже на частотах, далеких от частот плазмонных резонансов. В этом случае энергия концентрируется главным образом в боковых зазорах между металлическими островками. Некоторые авторы [1-2, 5] рассматривают верхний островковый слой как решетку, с помощью которой волновой вектор дифракции согласовывается с волновым вектором поверхностных плазмонов. Поверхностные плазмоны представляют собой затухающие волны, распространяющиеся вдоль границы раздела между нижним металлическим и средним диэлектрическим слоем.

Первоначально в качестве металлических слоев в МДМ-структурах использовались благородные металлы (Au, Ag). Однако было обнаружено, что некоторые тугоплавкие металлы (Mo, W, Ti) могут возбуждать широкополосные плазмонные резонансы из-за большого значение мнимой части их показателя преломления [2]. Также в качестве металлоподобных слоев могут быть использованы некоторые соединения металлов, включая олово, или сильнолегированные полупроводники. При использовании сильнолегированных полупроводников в составе МДМ структур плазмонное поглощение может наблюдаться в среднем и даже дальнем ИК-диапазоне [3-4].

Толщина диэлектрического слоя в МДМ структуре должна быть меньше длины волны излучения, чтобы обеспечить возможность взаимодействия поверхностных плазмонов [2]. При этом слишком малая толщина диэлектрического слоя может привести к увеличению интенсивности отражения. Нижний металлический слой действует как зеркало, которое отражает поверхностный плазмон, возбужденный на нижней границе раздела металл-диэлектрик. Если толщина нижнего металлического слоя превышает глубину проникновения падающей волны нужного диапазона, количество пропущенного излучения падает практически до нуля [1].

Результаты и их обсуждение

С учетом проведенного обзора существующих конструкций плазмонных поглотителей с островковым поверхностным слоем в настоящей работе предложен вариант поглотителя ИК излучения, состоящего из слоев $Ti/SiO_2/Si_3N_4/Si$.

Методом конечных разностей во временной области был получен спектр поглощения структуры $Ti/SiO_2/Si_3N_4/n^+$-Si. Поверхностный слой структуры представлял собой массив квадратных кремниевых ($n = 5 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$) островков размером 3 мкм, высотой 800 нм, расположенных с периодом 6 мкм (рис. 2). Толщина слоя Ti составляла 200 нм. Между слоем титана и островковым слоем располагался диэлектрический слой, состоящий из слоев Si_3N_4 и SiO_2 с толщинами 150 нм и 160 нм соответственно.

На рисунке 2 приведен теоретически рассчитанный спектр поглощения структуры $Ti/SiO_2/Si_3N_4/n^+$-Si. В диапазоне 2-

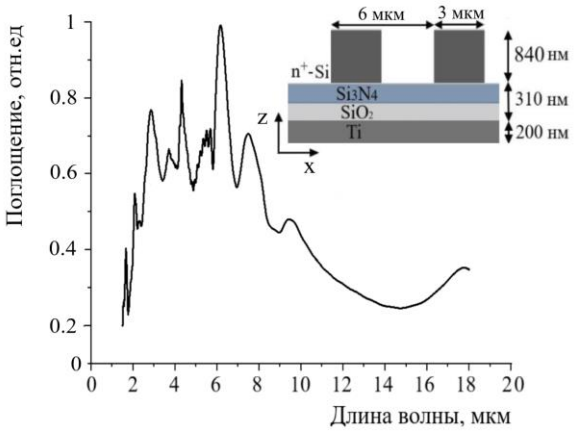


Рис. 2. Спектр поглощения структуры $Ti/SiO_2/Si_3N_4/Si$, представленной на выносном рисунке

10 мкм в спектре поглощения наблюдаются 6 пиков разной интенсивности, при этом интенсивность поглощения не падает менее 40%. На длине волны около 6 мкм наблюдается пик с интенсивностью более 99%, который вероятнее всего связан с возбуждением плазмонных колебаний. Пик поглощения на длине волны 4.3 мкм с интенсивностью 75% вероятнее всего связан с колебаниями в слое диоксида кремния, как и пик на длине волны 9.5 мкм [3].

Заключение

Таким образом в работе был проведен краткий обзор существующих конструкций плазмонных поглотителей ИК излучения с островковым поверхностным слоем. Установлено, что наибольшим образом на характеристики поглощения влияют две моды: резонансы распространяющихся поверхностных плазмонов и резонансы локализованных поверхностных плазмонов. Также методами теоретического моделирования были получены спектры поглощения структуры $Ti/SiO_2/Si_3N_4/Si$ с островковым поверхностным слоем. Установлено, что в диапазоне 2-10 мкм наблюдается 6 узких пиков поглощения разной интенсивности и разной природы. Пик поглощения с наибольшей интенсивностью вероятнее всего связан с эффектами плазмонного поглощения.

Благодарности

Исследования проводились при финансовой поддержке БРФФИ в рамках проекта № Т22-030.

Библиографические ссылки

1. Zhou, Y., Qin, Z., Liang, Z., Meng D., Haiyang Xu, Smith D.R. et al. Ultra-broadband metamaterial absorbers from long to very long infrared regime. *Light Sci Appl* 2021; 10: 138.
2. Kim W., Simpkins B.S., Long J.P., Zhang B., Hendrickson J., Guo J. Localized and nonlocalized plasmon resonance enhanced light absorption in metal-insulator-metal nanostructures. *J. Opt. Soc. Am. B* 2015; 32(8): 1686-1692.
3. Gorgulu K., Gok A., Yilmaz M., Topalli K., Biyikli N., Okyay A.K. All-Silicon Ultra-Broadband Infrared Light Absorbers. *Scientific reports* 2016; 6: 38589.
4. Cheng C., Liu Y., Jiang Z., Shen C., Zhang Y., Zhong F. et al. Large-area long-wave infrared broadband all-dielectric metasurface absorber based on maskless laser direct writing lithography. *Opt. Express* 2022; 30(8): 13391-13403.
5. Li L, Hongjie Chen H., Xie Z., Chen W., Zhang W., Liu W. Ultra-broadband metamaterial absorber for infrared transparency window of the atmosphere *Physics Letters A* 2019; 383(6): 126025.

ПЛАЗМЕННЫЙ СИНТЕЗ КРЕМНИЕВО-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ АНОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Е.А. Невар, М.И. Неделько, Н.А. Босак, Н.В. Тарасенко
Институт физики им. Б.И.Степанова НАН Беларуси,
пр. Независимости 68-2, Минск 220072, Беларусь
a.nevar@ifanbel.bas-net.by, m.nedelko@ifanbel.bas-net.by,
n.bosak@ifanbel.bas-net.by, n.tarasenko@ifanbel.bas-net.by

В работе предложен двухстадийный способ формирования композитного кремний-углеродного материала для анодов Li-ионных аккумуляторов. Наночастицы кремния и углерода получены при электрическом разряде в дистиллированной воде, затем смесь полученных коллоидных растворов модифицировали с помощью плазмы тлеющего разряда при атмосферном давлении в контакте с жидким электродом. В процессе модификации формирующиеся наноструктуры осаждали на предварительно структурированную кремниевую подложку.

Ключевые слова: аноды для Li-ионных аккумуляторов; композит кремний-углерод; электрический разряд в жидкости; тлеющий разряд при атмосферном давлении в контакте с жидким электродом.

PLASMA ASSISTED FABRICATION OF SILICON-CARBON COMPOSITES FOR ANODES OF LITHIUM-ION BATTERIES

A.A. Nevar, M.I. Nedelko, N.A. Bosak, N.V. Tarasenko
B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,
68-2 Nezavisimosti Ave., 220012 Minsk, Belarus
a.nevar@ifanbel.bas-net.by, m.nedelko@ifanbel.bas-net.by,
n.bosak@ifanbel.bas-net.by, n.tarasenko@ifanbel.bas-net.by

The paper proposes a two-stage method for the formation of a composite silicon-carbon material for the anodes of Li-ion batteries. Silicon and carbon nanoparticles were prepared during an electric discharge in distilled water, then a mixture of the resulting colloidal solutions were modified using a glow discharge plasma at atmospheric pressure in contact with a liquid electrode. In the course of modification, the nanostructures formed were deposited onto a preliminarily structured silicon substrate.

Keywords: anodes for Li-ion batteries; silicon-carbon composite; electric discharge in a liquid; glow discharge at atmospheric pressure in contact with a liquid electrode.

Введение

В настоящее время в литий-ионных аккумуляторах в качестве анода активно используются углеродсодержащие материалы. Графитовые аноды имеют теоретическую емкость 372 мАч/г и могут образовывать интеркаляционные соединения LiC_6 [1]. Разработка нового поколения литий-ионных аккумуляторов требует новых анодных материалов с высокой емкостью. Наиболее привлекательным по теоретическим оценкам (емкость около 4200 мАч/г) является кремний. Однако практическое применение кремниевых анодов затруднено из-за значительного объемного расширения (~ 400%), которое вызывает разрушение кремниевой микроструктуры, кристаллической фазы и границы раздела [2] во время многократного литирования/делитирования, что в совокупности приводит к нестабильности работы полученных электродных материалов. Характеристики кремниевых анодов могут быть значительно улучшены за счет изготовления наноструктурированного электрода состоящего из углерода и кремния. Такие композиты Si-C могут показать повышенную удельную емкость по сравнению с

чистым графитом и улучшенную циклируемость по сравнению с электродами из чистого кремния.

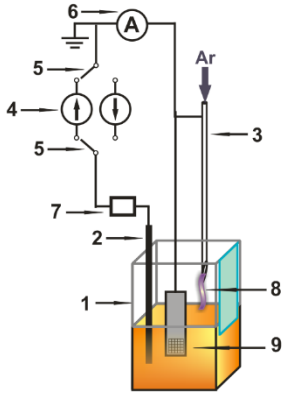
Формирование кремниево-углеродных композиционных смесей может осуществляться при карботермическом синтезе, путем высокоэнергетического измельчения в шаровой мельнице, а также другими физическими или химическими методами.

В данной работе композитный анодный материал Si/C синтезировали путем формирования наночастиц кремния и углерода при электрическом разряде в дистиллированной воде, а затем смесь полученных коллоидных растворов модифицировали с помощью плазмы тлеющего разряда при атмосферном давлении в контакте с жидким электродом.

Методика эксперимента

Коллоидные растворы наночастиц кремния и углерода были получены при электрическом разряде в дистиллированной воде (подробно электроразрядный метод синтеза описан в работах [3, 4]). Затем исходные коллоидные растворы кремниевых и углеродных частиц, смешанные в пропорции 1:1, модифицировали плазмой тлеющего разряда при атмосферном давлении в контакте со смешанным раствором. Схема экспериментальной установки для плазменной модификации наночастиц кремния и углерода и их осаждения на кремниевую подложку представлена на рис. 1.

Металлический электрод представлял собой капилляр из нержавеющей стали (далее игла), через который подавался аргон со скорость потока ~ 20 мл/мин. В качестве «жидкого электрода» выступала смесь коллоидных растворов наночастиц кремния и углерода с погруженным в него графитовым электродом. Разряд запитывался от стабилизированного источника постоянного тока с максимальным напряжением 3,6 кВ. Схема подключения позволяла путем переключения ключа менять полярность электродов. Ток разряда варьировался в ходе экспериментов от 2.5 до 4.5 мА. При увеличении напряжения источника питания происходил пробой разрядного промежутка между поверхностью раствора и торцом электрода и зажигался тлеющий разряд. Время обработки раствора составляло 60 минут. Для обработки использовали два режима: режим 1 – жидкость – анод, игла - катод, режим 2 – жидкость – катод, игла – анод.



1 – кювета с коллоидным раствором («жидкий электрод»), 2 – графитовый электрод, 3 – игла, 4 – источник питания, 5 – ключ, 6 – амперметр, 7 – резистор, 8 – плазма, 9 – кремниевая пластина с нанесенной решеткой

Рис. 1. Схема установки для плазменной модификации наночастиц кремния и углерода и их осаждения на кремниевую подложку

Также в процессе модификации была осуществлена попытка осаждения наноструктур на предварительно структурированную кремниевую подложку. Для этого параллельно к металлическому электроду (игле) для осаждения наночастиц из раствора подсоединяли кремниевую пластину. Поверхность кремния была предварительно структурирована путем нанесения сетки 2.5 мм х 2.5 мм с размером ячейки 50 мкм с помощью волоконного иттербиевого лазера (длина волны 1060 нм) с частотой повторения лазерных импульсов, регулируемой в диапазоне 20-100 кГц.

Анализ внутренней структуры наночастиц проводили методами спектроскопии комбинационного рассеяния. Спектры комбинационного рассеяния регистрировались на КР-спектрометре Spectra Pro 500i, работающего на длине волны 532 нм (Nd-YAG-лазер, мощность 30 мВт) в конфигурации обратного рассеяния со спектральным разрешением около 1 $см^{-1}$.

Морфологию и состав полученных материалов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа SUPRA

55WDS (Carl Zeiss, Германия), оснащенного EDX приставкой.

Результаты и их обсуждение

В спектрах комбинационного рассеяния исходных наночастиц (рис. 2) присутствуют пики, соответствующие кристаллическому кремнию (517 $см^{-1}$) [5] и полосы D и G углерода [6]. При смешивании коллоидов наблюдается исчезновение пика кремния вблизи 517 $см^{-1}$ и появление пиков вблизи 265, 313 и 620 $см^{-1}$. В работе [7] при изучении изменений в локальной кристаллической структуре в тонких пленках гидрогенизированного аморфного кремния a-Si:H также наблюдались пики вблизи 313 и 620 $см^{-1}$ соответствующие полосе изучения продольной акустической моды (LA) и ее второго порядка, соответственно. Пик вблизи 265 $см^{-1}$, согласно [8], может относиться к SiO_2.

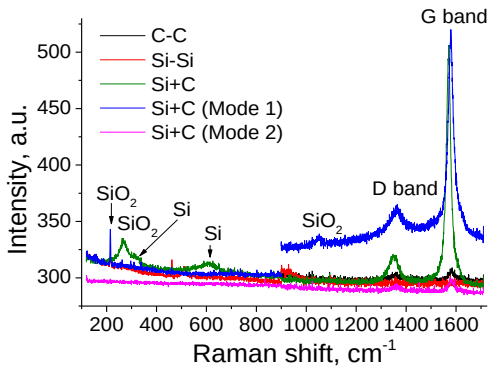


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния осажденных из коллоидного раствора наночастиц углерода, кремния и смеси их коллоидов до и после воздействия плазмы тлеющего разряда

После воздействия плазмы тлеющего разряда на смесь коллоидов вне зависимости от полярности электродов пики, соответствующие кристаллическому кремнию исчезают (рис. 2). Наблюдаются наиболее выражено D и G полосы углерода. В случае, когда рабочая жидкость является анодом (режим 1), в спектрах присутствуют пики, соответствующие SiO_2.

Результаты СЭМ показали, что синтезированные при электрическом разряде в дистиллированной воде наночастицы углерода (рис. 3а), представляли собой близко расположенные структуры без определенной формы, их размеры варьировались от десятков нм до нескольких микрон. В образце с кремниевыми частицами присутствовали главным образом отдельные полмикронные частицы, также наблюдались сферические структуры с развитой поверхностью, размер которых достигает 8 мкм (рис. 3б).

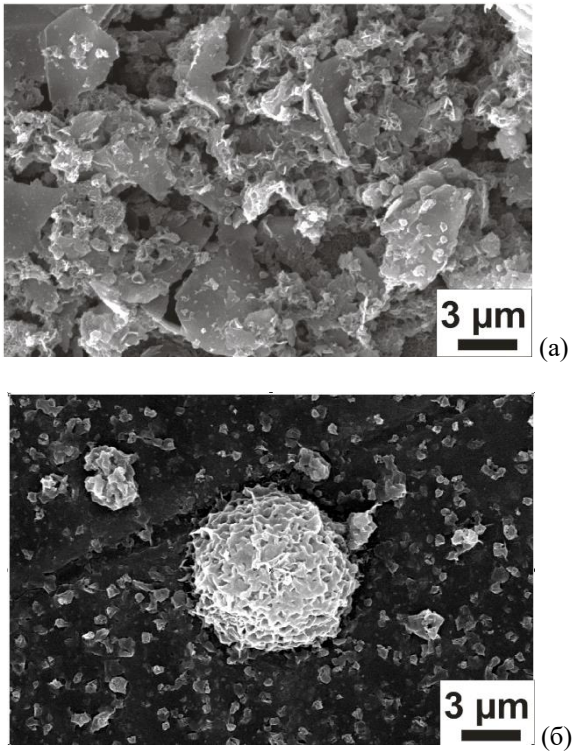


Рис. 3. СЭМ-изображения наночастиц углерода (а) и кремния (б), синтезированных при электрическом разряде в воде

Предварительно структурированная кремниевая подложка, на которую в процессе плазменной модификации осаждали композит, при малом увеличении представляет собой периодические структуры на поверхности кремния, при большом увеличении обнаруживается, что измененная поверхность содержит дефекты, неровности, небольшие плоские участки, окруженные трещинами.

Использование кремниевой подложки в качестве катода (режим 1) приводит к формированию кремниевых агрегатов, состоящих из мелких частиц на трещинах кремния, образовавшихся в результате лазерной обработки поверхности (рис. 4). Стоит

отметить, что на немодифицированной поверхности кремния образования подобных структур не наблюдалось.

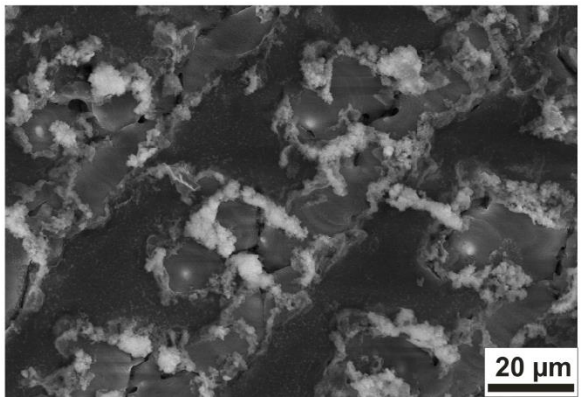


Рис. 4. СЭМ-изображение модифицированных кремний-углеродных композитов, осажденных в плазме тлеющего разряда на предварительно структурированную кремниевую подложку в режиме 1

В случае режима 2 формирования каких-либо структур как на трещинах и разломах структурированной поверхности, так и на немодифицированном участке не происходило.

Заключение

Таким образом, композитный анодный материал Si/C синтезировали путем модификации смеси предварительно приготовленных коллоидов кремния и углерода при электрическом разряде в дистиллированной воде. Для модификации и осаждения частиц на предварительно структурированную кремниевую подложку использовали плазму тлеющего разряда при атмосферном давлении в контакте с жидким электродом.

Обнаружено, что при подключении обрабатываемой кремниевой подложки в качестве катода наблюдается формирование сферических агрегатов кремния с размерами 0.5-1.5 мкм на дефектах кремниевой подложки, сформированных в процессе предварительного лазерного структурирования поверхности.

Работа выполнена в рамках проекта Ф22КИТГ-007.

Библиографические ссылки

1. Leonova A.M., Bashirov O.A., Leonova N.M., Lebedev A.S., Trofimov A.A., Suzdaltsev A.V. Synthesis of C/SiC Mixtures for Composite Anodes of Lithium-Ion Power Sources. *Appl. Sci.* 2023; 13: 901 (11p.).
2. Ko M., Oh P., Chae S., et al. Considering critical factors of Li-rich cathode and Si anode materials for practical Li-ion cell applications. *Small* 2015; 11: 4058-4073.
3. Burakov V.S., Nevar E.A., Nedel'ko M.I., Tarasenko N.V. Synthesis and Modification of Molecular Nanoparticles in Electrical Discharge Plasma in Liquids. *Russian Journal of General Chemistry* 2015; 85(5): 17-30.
4. Nevar A.A., Kiris V.V., Mardanian M.M., Nedelko M.I., Tarasenko N.V. Synthesis of silicon nanocrystals in electrical discharge in liquid with spectroscopic plasma characterization. *High Temperature Material Processes* 2016; 20(3): 251-265.
5. Shamin S., Galakhov V., Aksenova V., Karpov A., Shvartz N., Yanovitskaya Z., et al. X-ray and infrared spectroscopy of layers produced by cosputtering of spatially separated SiO_2 and Si sources. *Semiconductors* 2010; 44; 531-536.
6. Burleson T., Yusuf N., Stanishevsky A. Surface modification of nanodiamonds for biomedical application and analysis by infrared spectroscopy. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2009; 37: 258-263.
7. Shrestha K., Whitfield D., Lopes V. C., A Syllaios. J., Littler C.L. Electrical conductivity and structural order of p-type amorphous silicon thin films *MRS Online Proceedings Library* 2014; 1757 (1-6): https://doi.org/10.1557/opl.2014.962
8. Database: https://ramanlife.com/library/silicon-dioxide/.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ УСИЛЕНИЯ СИГНАЛА ГКР ДЛЯ РАЗНОЗАРЯЖЕННЫХ АНАЛИТОВ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ ГИДРОАПАТИТ-СЕРЕБРО

А.Ю. Панарин[1)], И.И. Ащеулов[2)], С.Н. Терехов[2)]
[1)]*ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника», пр. Независимости 68-1, Минск 220072, Беларусь, panarin@oelt.basnet.by*
[2)]*Институт физики НАН Беларуси, пр. Независимости 68-2, Минск220072, Беларусь, s.terekhov@ifanbel.bas-net.by, ioann.ascheulov@gmail.com*

Синтезирован композит на основе гидроапатита (HA), модифицированного наночастицами серебра HA/Ag. Методом капельного осаждения на поверхности стеклянных подложек сформированы разнозаряженные плазмонные наноструктуры HA/Ag-I и HA/Ag-II и исследованы их структурные и спектральные свойства. Установлено, что отрицательно заряженные наноструктуры HA/Ag-I обеспечивают наибольшее усиление сигнала ГКР для катионного порфирина CuTMpyP4, в то время как на плазмонных плёнках из положительно заряженного композита HA/Ag-II наблюдается высокая интенсивность ГКР для анионного порфирина CuTPPS4.

Ключевые слова: плазмонные плёнки; наночастицы; гидроксиапатит; серебро.

SERS EFFICIENCY FOR DIFFERENTLY CHARGED ANALYTES ADSORBED ON THE SURFACE OF HYDROXYAPATITE-SILVER NANOCOMPOSITES

A.Yu. Panarin[1)], I.I. Ascheulov [2)], S.N. Terekhov[2)]
[1)]*SSPA "Optics, Optoelectronics and Laser Technology", 68-1 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus, panarin@oelt.basnet.by*
[2)]*B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 68-2 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus, s.terekhov@ifanbel.bas-net.by, ioann.ascheulov@gmail.com*

Using glucose or hydrazine hydrochloride as a reducing agent, a hydroxyapatite-silver HA/Ag nanocomposite of different surface charge were synthesized. A study of the structural and optical properties of the nanocomposite has been carried out. Plasmon coatings on the surface of glass substrates were formed by the drop casting method. Samples of SERS-active substrates based on composite nanomaterials of silver and hydroxyapatite (HA), as well as silver nanoparticles, were prepared. SERS spectra of CuTMpyP4 and CuTPPS4 molecules adsorbed on the surface of negatively charged HA/Ag-I and positively charged HA/Ag-II plasmonic films were measured, and a comparative analysis of the intensity of the SERS spectra was performed. It has been found that HA/Ag-I nanostructures provide the highest enhancement of the SERS signal for the cationic porphyrin CuTMpyP4, while plasmonic films of HA/Ag-II show a high SERS intensity for the anionic porphyrin CuTPPS4.

Keywords: plasmonic films; nanoparticles; hydroxyapatite; silver.

Введение

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) привлекает большое внимание исследователей как чрезвычайно чувствительный метод для применения в химии, физике, мониторинге окружающей среды, биологии и медицине [1]. В этой связи, разработка новых плазмонных материалов для ГКР с улучшенными свойствами в настоящее время представляет интерес для экспериментаторов.

Одним из направлений улучшения эффективности ГКР является повышение «яркости» меток за счет их закрепления на плазмонной поверхности с помощью кулоновского взаимодействия. В этом случае повышение эффективности усиле-

ния оптического сигнала связано с обеспечением практически непосредственного контакта между молекулами аналита и плазмонной поверхностью, вследствие короткодействующей природы эффекта ГКР. Таким образом, сродство молекул меток к плазмонной поверхности можно повысить за счёт использования нанокомпозитных частиц с избыточным отрицательным и/или положительным зарядом.

В данной работе представлены результаты синтеза коллоидных растворов двух типов наноструктур на основе частиц гидроксиапатит/серебро, формирования плазмонных плёнок на поверхности стеклянных подложек, исследования их структурных и оптических свойств, изучения эффективности усиления сигнала ГКР для разнозаряженных молекул аналитов.

Материалы и методы исследования

Наноразмерный гидроксиапатит овальной формы с длиной частиц <75 нм и удельным объемом (29.7-33.5 мл/г) был синтезирован ранее по методике, описанной в [2]. Для синтеза нанокомпозитов HA/Ag и НЧ серебра использовались коммерческие реагенты: $NaHCO_3$, цитрат натрия $Na_3C_6H_5O_7$, глюкоза, гидразин гидрохлорид, нитрат серебра $AgNO_3$, без дополнительной очистки. Растворы готовились с использованием дистиллированной воды. Обработка растворов УЗ проводилась в ванне Elmasonic S 30 H (Германия).

Размер и форму нанокомпозитов и НЧ серебра оценивали по данным просвечивающей электронной микроскопии («JEM-100SX», Япония).

Электронные спектры поглощения растворов измеряли на спектрофотометре МС 122М (СООО «Проскан Специальные Инструменты», Республика Беларусь) в диапазоне 350 – 800 нм.

Регистрация спектров гигантского комбинационного рассеяния производилась с помощью КР-спектрометра, оснащенного спектрографом Spex 270M (Jobin Yvon) и ПЗС детектором, охлаждаемым жидким азотом (Princeton Instruments). Источником возбуждения служил He-Cd лазер ($\lambda_{возб.}$ = 441.6 нм). Спектральное разрешение составляло 1 $см^{-1}$.

Результаты и их обсуждение

Были синтезированы два типа нанокомпозита гидроксиапатит/серебро с различным зарядом плазмонной поверхности (отрицательно и положительно заряженный HA/Ag-I и HA/Ag-II, соответственно). Отрицательно заряженный нанокомпозит HA/Ag-I был получен с использованием в качестве восстанавливающего агента глюкозы. В спектре экстинкции коллоидного раствора HA/Ag-I наблюдается достаточно узкая полоса с максимумом в области 407 нм, обусловленная локализованным поверхностным плазмонным резонансом, что свидетельствует о наличии в растворе сферических частиц серебра с диаметром ~20-30 нм. Этот результат подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Анализ микрофотографий показывает, что на поверхности каждой частицы гидроксиапатита овальной формы с длиной порядка 50-60 нм располагается квазисферическая НЧ серебра с размерами 15-25 нм.

Для синтеза положительно заряженного нанокомпозита HA/Ag-II был использован в качестве восстановителя гидразин солянокислый. Анализ данных, полученных с использованием абсорбционной спектроскопии и электронной микроскопии, свидетельствует о том, что при этом на поверхности HA образуются кластеры и НЧ серебра, не различимые на ПЭМ-изображениях.

Коллоидные растворы двух типов нано-структур на основе частиц гидроксиапатит/серебро были использованы при приготовлении ГКР-активных субстратов. Активные поверхности формировались методом капельного осаждения раствора нанокомпозита HA/Ag на поверхности стеклянных подложек, предварительно очищенных в растворе пираньи (H_2SO_4 / H_2O_2 7:4), промытых и прокаленных при

температуре ~130ºС в течение 3 ч. Кроме того, для устранения известного эффекта «кофейных колец», который существенно влияет на однородность формируемой пленки, поверхность стекла дополнительно подвергалась специальной модификации. Нами ранее было установлено, что наиболее эффективным способом модификации является обработка образцов водным раствором полиэтиленимина с молекулярной массой 2 КД (ПЭИ-2000). Такая методика позволяет получать достаточно однородные плазмонные покрытия (рис. 1) и использовалась их для приготовления образцов при проведении экспериментов, связанных с исследованием спектров гигантского комбинационного рассеяния для нанокомпозитов HA/Ag-I и HA/Ag-II, а также НЧ серебра.

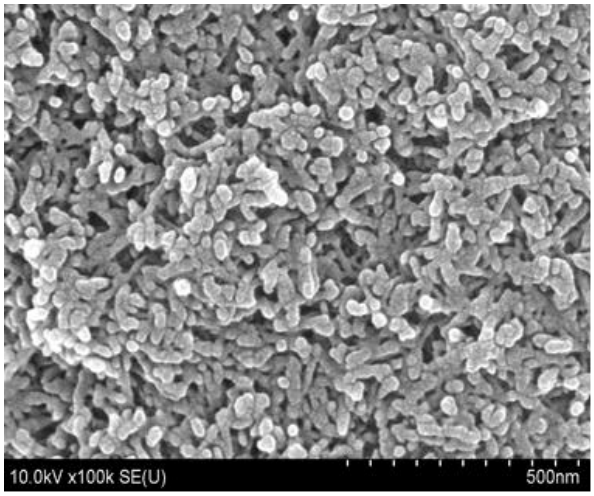


Рис. 1. СЭМ изображение плазмонного покрытия из HA/Ag-I на поверхности стеклянной подложки

Затем на каждый тип плазмонного покрытия наносили одинаковое количество раствора аналита (150 µl) при одной и той же концентрации (10^{-6} М). В качестве аналитов были взяты катионный порфирин CuTMpyP4, анионный порфирин CuTPPS4, имеющие заряд +4, -4, соответственно. Измерены спектры гигантского комбинационного рассеяния катионных и анионных молекул, адсорбированных на поверхности плазмонных плёнок HA/Ag-I, HA/Ag-II, и проведен сравнительный анализ интенсивности спектров ГКР. Установлено, что наноструктуры HA/Ag-I обеспечивают наибольшее усиление сигнала ГКР для катионного порфирина CuTMpyP4, в то время как на плазмонных плёнках из HA/Ag-II наблюдается высокая интенсивность ГКР для анионного порфирина CuTPPS4.

Заключение

В работе исследованы структурные и спектральные свойства коллоидных растворов и плазмонных пленок из нанокомпозита HA/Ag, сформированных методом капельного осаждения на поверхности стеклянных подложек. Установлено, что заряд плазмонной пленки оказывает существенное влияние на интенсивность сигнала ГКР для катионных и анионных аналитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф22УЗБ-012).

Библиографические ссылки

1. Moskovits M. Surface-enhanced spectroscopy. *Rev. Mod. Phys.* 1985; 57: 783-826.
2. Eryomin A.N., Abakshonok A.V., Agabekov V.E., Gracheva E.A., Zhavnerko G.K., Terekhov S.N., Panarin A.Yu. Formation of plasmonic structures on a base of the hydroxyapatite-gold nanocomposites. *Doklady of the national academy of sciences of Belarus* 2012; 56(6): 62-68.

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОПЕРЕХОДА n-3C-SiC/n-Si

Н.В. Полонский, М.В. Лобанок, П.И. Гайдук
Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, palonskiMV@bsu.by

Представлены результаты измерения фотоэлектрических характеристик гетеропереходов n-3C-SiC/n-Si в спектральном диапазоне 379-940 нм. Гетероструктуры с изотипным гетеропереходом n-3C-SiC/n-Si выращивали методом молекулярно-лучевой эпитаксии при 950 °С. Установлено, что вольт-амперная характеристика указанной структуры является выпрямляющей с фактором неидеальности 1.5 и током насыщения порядка 1.3 мкА/см^2. Показано, что облучение светом на длине волны 379 нм приводит к увеличению тока утечки до 0.26·мА/см^2, а облучение на длине волны 940 нм до 14 мА/см^2, что указывает на возможность использования гетероструктур типа n-3C-SiC/n-Si для создания многоспектральных фотодекторов. Результаты исследований спектральной зависимости фотопроводимости интерпретированы с учетом возможной диаграммы энергетических зон гетероструткуры 3C-SiC/Si.

Ключевые слова: карбид кремния; 3C-SiC; гетеропереход 3C-SiC/Si; фотоэлектрические характеристики.

PHOTOELECTRIC CHARACTERISTICS OF THE n-3C-SiC/n-Si HETEROJUNCTION

M.V. Palonski, M.V. Lobanok, P.I. Gaiduk
Belarusian State University,
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, palonskiMV@bsu.by

The results of measuring the photoelectric characteristics of SiC/Si heterojunctions in the spectral range 379-940 nm are presented. Heterostructures with the n-3C-SiC/n-Si isotype heterojunction were grown by molecular beam epitaxy at 950°C. It has been established that carrent-voltage characteristics of this structure has rectifier behavior with a nonideality factor of 1.5 and saturation current of about 1.3 μA/cm^2. It is shown that irradiation with light at a wavelength of 379 nm leads to an increase in the leakage current up to 0.26 mA/cm^2, and irradiation at a wavelength of 940 nm up to 14 mA/ cm^2, which indicates the possibility of using heterostructures of the n-3C-SiC/n-Si to create multispectral photodetectors. The results of studying the spectral dependence of photoconductivity are interpreted taking into account the possible diagram of the energy bands of the 3C-SiC/Si heterostructure.

Keywords: silicon carbide; 3C-SiC; heterojunction n-3C-SiC/Si; photovoltaic characteristics.

Введение

Доступные фотодетекторы, способные работать в экстремальных условиях и получать данные в нескольких спектральных диапазонах, необходимы для обеспечения надёжной оптоволоконной связи и развития мультиспектральных датчиков для различных применений [1, 2].

В последнее время возрос интерес к фотодетекторам на гетеропереходах, которые обладают хорошей чувствительностью в широком спектральном диапазоне за счёт сочетания материалов с разной шириной запрещённой зоны [3, 4]. Сообщается, что структуры ZnO/Si, и SiC/a-Si [3, 4] продемонстрировали отклик в широком диапазоне с достаточно хорошим соотношением сигнал/шум. Как правило, верхний слой, состоящий из широкозонного материала, поглощает фотоны с высокой энергией и работает как окно для фотонов с более низкой энергией. В свою очередь, прошедшие фотоны с меньшей энергией поглощаются в нижнем слое с малой шириной запрещённой зоны.

Кубический политип карбида кремния (3C-SiC), благодаря широкой запрещённой зоне (E_g) 3C-SiC (2.38 эВ) имеет высокий фототок в ближнем ультрафиолетесинем диапазоне спектра, но практически

нечувствителен к видимому диапазону, в то время как E_g в кремнии (Si) (1.1 эВ) демонстрирует максимум фотоотклика в видимой и инфракрасной областях. Таким образом, гетеропереход 3C-SiC/Si может обладать фоточувствительностью в нескольких спектральных диапазонах.

Материалы и методы исследования

Барьерные структуры 3C-SiC/Si выращивали методом молекулярно-лучевой эпитаксии на кремниевых подложках n-типа проводимости ориентацией вдоль поверхности (100) на установке VG Semicon V80. Толщина слоёв SiC составляла 80 нм. Измерения слоевого сопротивления и коэффициента Холла в пленках SiC показали, что они были n-типа проводимости с концентрацией носителей заряда порядка 3×10^{17} см$^{-3}$.

Для исследования электрофизических характеристик гетероперехода 3C-SiC/Si на лицевой (на поверхности 3C-SiC) и обратной стороне образцов структур наносились слои Al толщиной 50 нм. Затем формировались мезоструктуры методом фотолитографии и селективного травления в растворах HNO_3:H_2O:H_3PO_4 в пропорции 20:5:1 и HF:HNO_3 в пропорции 1:5. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) получали с помощью измерителя параметров полупроводниковых приборов ИППП-1, в качестве источника освещения использовались светодиоды с длиной волны λ~ 379, 534, 880 и 940 нм.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены ВАХ изотипной гетеростуктры n-3C-SiC/n-Si измеренные без освещения и в условиях освещения светодиодами с длиной волны λ ~ 379, 534, 880 и 940 нм при одинаковой интенсивности. Полученные ВАХ демонстрируют четко выраженное выпрямление. ВАХ при прямом смещении описываются уравнением вида $I_F \sim I_0\exp[qV/nkT]$, где q – заряд электрона, V – приложенное смещение, k – постоянная Больцмана, T – температура измерения, n – фактор неидеальности и I_0 – ток насыщения. Величина n и I_0 определялась из линейного участка ВАХ при прямом смещении и соответствовала 1.5 и 1.3 мкА/см^2 соответственно. Установлено, что при обратном смещении напряжения темновой ток утечек имеет вид $I_s \sim V^m$ (m=1) и составляет 0.37 мА/см^2 при 10 В. При воздействии ультрафиолетового (379 нм), видимого (534 нм) и инфракрасного (880 и 940 нм) излучения происходит увеличение обратного тока утечек от 0.26 мА/см^2 до 14 мА/см^2 при 10 В соответственно. При измерении ВАХ при прямом смещении, наблюдается сдвиг ВАХ в область положительного напряжения, что является результатом фотогальванического эффекта.

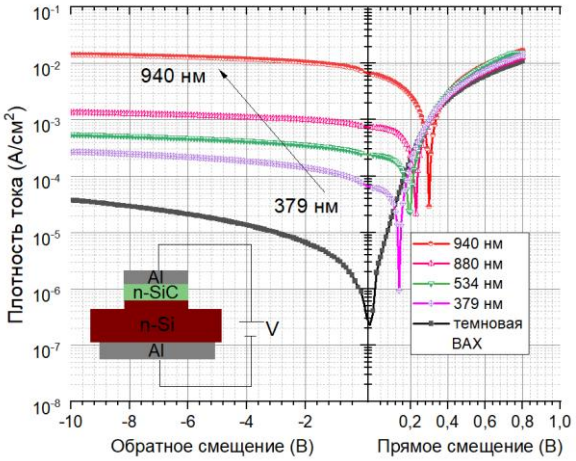


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики гетероструктуры n-3C-SiC/n-Si, измеренные без освещения и при освещении

Особенности ВАХ при различных условиях освещения можно интерпретированы с учетом возможной диаграммы энергетических зон гетроструктуры n-3C-SiC/n-Si**.** При построении диаграммы использовались следующие физические параметры: E_g (для Si =1.12 эВ, для 3C-SiC=2.38 эВ) и энергия электронного сродства (χ) (для Si =4.05 эВ, для 3C-SiC=3.6 эВ [6]). Зонная диаграмма гетероструктуры n-3C-SiC/n-Si представлена на рис. 2. Вследствие различных энергий χ_{Si} и χ_{SiC} обедненная область в гетерострук-

type n-3C-SiC/n-Si находится в области 3C-SiC, тогда как обогащенная область находится в области Si. Темновые измерения ВАХ при прямом и обратном смещении определяются двумя параметрами: величиной потенциального барьера в области 3C-SiC и разрывом зон проводимости ΔE_c материалов. Так как ΔE_c не зависит от приложенного смещения, темновая ВАХ при обратном смещении имеет линейный вид.

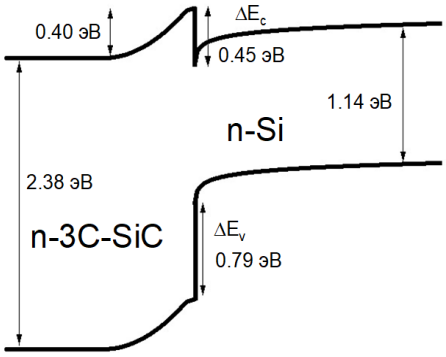


Рис. 2. Диаграмма энергетических зон гетероперехода 3C-SiC/Si

Оптическое излучение видимого и инфракрасного диапазона проходит через слой 3C-SiC без потерь и поглощается в слое Si, что приводит к генерации фототока. Напротив, при освещении в ультрафиолетовом диапазоне спектра, поглощение происходит в слое 3C-SiC, поскольку, энергия падающего фотона (3.3 эВ) превышает ширину запрещённой зоны 3C-SiC. Это приводит к снижению эффективности фотопреобразования и величины фототока в слое Si по сравнению со случаем освещения в видимом и инфракрасном спектральных диапазонах.

Заключение

Таким образом, методом молекулярно лучевой эпитаксии сформированы гетероструктуры n-3C-SiC/n-Si. Установлено, что ВАХ гетероструктуры является выпрямляющей с фактором неидеальности 1.5 и током насыщения 1.3 мкА/см^2. Показано, что изотипный гетеропереход n-3C-SiC/n-Si возможно использовать в качестве многоспектрального фотодетектора, поскольку излучение 380 нм приводит к увеличению тока утечки до 0.26·мА/см^2, а излучение 940 нм до 14 мА/см^2. Поведение ВАХ было интерпретировано с учетом возможной диаграммы энергетических зон гетероструктуры n-3C-SiC/n-Si.

Исследования выполнены в рамках проекта 3.1.2ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций» (№ ГР 20212702) и проекта БРФФИ Т22-030 (№ ГР 20221052).

Библиографические ссылки

1. Zhang F., Ding Y., Zhang Y., Zhang X., Wang Z.L. Piezo-phototronic effect enhanced visible and ultraviolet photodetection using a ZnO-CdS core-shell micro/nanowire. *ACS Nano* 2012*;* 6(10): 9229-36.
2. Youngblood N., Chen C., Koester S., Li M. Waveguide-integrated black phosphorus photodetector with high responsivity and low dark current. *Nature Photon* 2015; (9): 247-252.
3. Lim S., et al. Broadband omnidirectional light detection in flexible and hierarchical ZnO/Si heterojunction photodiodes. *Nano Res.* 2017; (10): 22-36.
4. Aldalbahi A., et al. A new approach for fabrications of SiC based photodetectors. *Sci Rep*. 2016; (6): 23457.
5. Skibarko I.A., et al. Structural and optical properties of GaN/SiC/Si heterostructures grown by MBE. *Inst.Phys.Conf.Ser*. 1999; 166: 465-469.
6. Afanas'ev V.V., Bassler M., Pensl G., Schulz M.J., Stein von Kamienski E. Band offsets and electronic structure of SiC/SiO2 interfaces. *J. of Appl. Phys.* 1996; 79(6): 3108-3114.

ПРЫЖКОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В СЛОЯХ SiO_2, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ In^+ И Sb^+

В.Ю. Слабухо[1), 2)], А.К. Федотов[1)], Ю.А. Федотова[1)]
[1)]*Белорусский государственный университет, Институт ядерных проблем, ул. Бобруйская 11, Минск 220006, Беларусь, julia@hep.by*
[2)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, akf1942@gmail.com*

Исследована прыжковая проводимость в слоях SiO_2, имплантированных ионами In^+ и Sb^+, до и после отжига при температурах 800 и 1100 °C для создания нанокристаллов InSb. Проводимость гетероструктур Al/Si/SiO_2<InSb>/Al исследовались как функция электрического поля (в диапазоне 0-7·10^7 В/м) и температуры (в интервале 2-300 К). Установлено, что при $T > 100$ К и в полях $E \leq 3 \cdot 10^7$ В/м температурные зависимости проводимости $\sigma(T)$ описываются моделью прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Во всем диапазоне температур и при значениях напряженности поля $E > 3 \cdot 10^7$ В/м зависимости $\sigma(E, T)$ описываются в рамках модели Шкловского для прыжковой проводимости в сильных электрических полях. Установлено уменьшение с ростом поля средней длины прыжка, что соответствует модели Шкловского. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения эволюции структурных свойств имплантированных ионами пленок SiO_2.

Ключевые слова: ионная имплантация; SiO_2; InSb; нанокристаллы; прыжковая проводимость.

HOPPING CONDUCTIVITY IN SiO_2 LAYERS IMPLANTED WITH In^+ AND Sb^+ IONS

V.Yu. Slabukho[1), 2)], A.K. Fedotov[1)], J.A. Fedotova[1)]
[1)]*Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, 11 Bobruiskaya Str., 220006 Minsk, Belarus, julia@hep.by*
[2)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, akf1942@gmail.com*

In this paper, we investigate the temperature and electric field dependence of the electrical conductivity $\sigma(T, E)$ in unannealed and annealed heterostructures of the Al/Si/SiO_2<InSb>/Al type obtained by ion-beam synthesis. These structures containing InSb nanocrystals in SiO_2 layers were manufactured using 280 nm thick SiO_2 layer, which was grown by heating a *p*-type (100) silicon wafer with 100 mm diameter, in which In^+ and Sb^+ ions were implanted with energies of 200 keV and fluences of 8.0·10^{15} cm^{-2}. Before the annealing, the 600 nm thick Si layers were transferred onto the ion-implanted SiO_2 layers. Samples were subjected to post-implantation annealing in an N_2 ambient at temperatures T_a = 800 and 1100 °C for 30 min. After the annealing, the top Si layer was removed. The temperature dependences of the electrical conductivity $\sigma(T)$ in the temperature range of 2–300 K with the applied electric fields $E = 0 \div 7 \cdot 10^7$ V/m were obtained by numerical differentiation of the current-voltage characteristics $j(E)$, i.e. $\sigma = dj/dE$ (j is the current density). It was established that the carrier transport is provided by variable range hopping (VRH) conductivity due to hopping of electrons over localized states in the SiO_2 layers induced during implantation of In^+ and Sb^+ ions. Above 100 K, the $\sigma(T)$ at $E \leq 3 \cdot 10^7$ V/m K is described by the modified Mott's model, which considers the field-assisted thermally-driven VRH regime, while at $E > 3 \cdot 10^7$ V/m solely field-driven hopping conductivity $\sigma(T)$ is observed in the entire temperature range, which obeys the theory of Shklovskii. The results obtained are discussed in terms of the evolution of the structural properties of ion-implanted SiO_2 films.

Keywords: ion implantation; SiO_2; InSb; nanocrystals; hopping conductivity.

Введение

Основным методом модернизации технологии создания МДП приборов для электроники является создание гибридных структур путем внедрения в кремний или SiO_2 других химических элементов. В этом смысле, комбинация технологии кремний-на-изоляторе (КНИ), где в слое

SiO_2 содержатся полученные ионно-лучевым синтезом нанокристаллы InSb, создает новый тип структур для современной электроники и оптоэлектроники. Имплантация ионов In^+ и Sb^+ в слои SiO_2 сопровождается возникновением большого количества точечных дефектов (ионы примесей, междоузельные атомы и вакансии), по которым возможна прыжковая проводимость носителей заряда. В данной работе определены параметры прыжковой проводимости в слоях SiO_2 в зависимости от вида постимплантационного отжига.

Методика эксперимента

Изучаемые в работе МДП-структуры типа Al/Si/SiO_2<InSb>/Al были изготовлены методом DeleCut, подробно описанного в [1]. Слои SiO_2 толщиной 280 нм были термически выращены на подложках моно-Si *p*-типа. В слои SiO_2 имплантировались ионы Sb^+ и In^+ с энергией 200 кэВ и дозами $8.0\cdot10^{15}$ $см^{-2}$. С целью предотвращения испарения In на имплантированный SiO_2 методом водородного переноса был перенесен покрывающий слой Si. Постимплантационный отжиг КНИ структур проводился при температурах $T_{отж}$ = 800 и 1100 ºС в течение 30 минут в парах азота. В результате в пленке захороненного SiO_2 слоя формировались нанокристаллы (НК) InSb, структура и геометрические параметры которых зависели от $T_{отж}$ [1, 2]. Затем покрывающий слой Si удалялся в кипящем водном растворе аммиака.

С целью изучения механизмов прыжковой проводимости в слоях SiO_2 с дефектами и НК InSb, после удаления слоя Si были изготовлены МДП-структуры путем приваривания искровой сваркой фольги из Al толщиной 50 мкм с обеих сторон образца. Затем к слоям Al с помощью ультразвуковой пайки индия были прикреплены медные проволоки, которые распаивались в измерительном зонде. Температурные зависимости проводимости $\sigma(T)$ в диапазоне температур 2 – 300 К при электрических полях $E = 0\div7\cdot10^7$ В/м были получены численным дифференцированием вольтамперных характеристик $j(E)$ (ВАХ), т.е. $\sigma = dj/dE$, где j – плотность тока.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости $\sigma(T)$ при $E = const$ в координатах Мотта. Из кривых 1-4 на рис. 1а следует, что выше 100 К зависимости Lg σ – $(1/T)^{1/4}$ для исходного образца линеаризуются в полях $E < 4\cdot10^7$ В/м. Последнее указывает на реализацию в нем моттовского прыжкового механизма переноса носителей заряда типа VRH по дефектам, образованным в слое SiO_2 в процессе имплантации. После отжига при 800 ºС этот механизм также проявляется, однако температурная область его реализации начинает сильно зависеть от величины E (см. кривые 1-3 на рис. 1б). При более высокой $T_{отж}$ механизм Мотта полностью исчезает (рис. 1в), видимо, вследствие отжига точечных дефектов при формировании НК InSb.

Отметим, что модель Мотта не учитывает вклад электрического поля в параметры прыжковой проводимости. По этой причине для более адекватного описания зависимостей $\sigma(T, E)$ был использован подход, предложенный в [3]. В соответствии с ним выделяют два режима прыжковой проводимости. В области малых полей ($E = (1\text{-}3)\cdot10^7$ В/м) рассматривается VRH режим для термически стимулированной прыжковой проводимости, который описывается законом:

$$\sigma(T,E) = \sigma_1 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(\frac{0.17r(T)eE}{k_BT}\right), \quad (1)$$

где $e = 1.6\cdot10^{-19}$ Кл – заряд электрона, $k_B = 1.38\cdot10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана, σ_1 – константа, T_0 – характеристическая температура в модели Мотта, r – средняя длина прыжка электронов. Параметры T_0 и r позволяют вычислить плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F) = \frac{19}{k_BT_0\xi^3}$ [3] (ξ – характерная длина спада волновой функции электрона, $\xi = \frac{8}{3}r\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{1}{4}}$), по которым могут осуществляться прыжки. Из соот-

ношения (1) следует, что с ростом E величина r уменьшается.

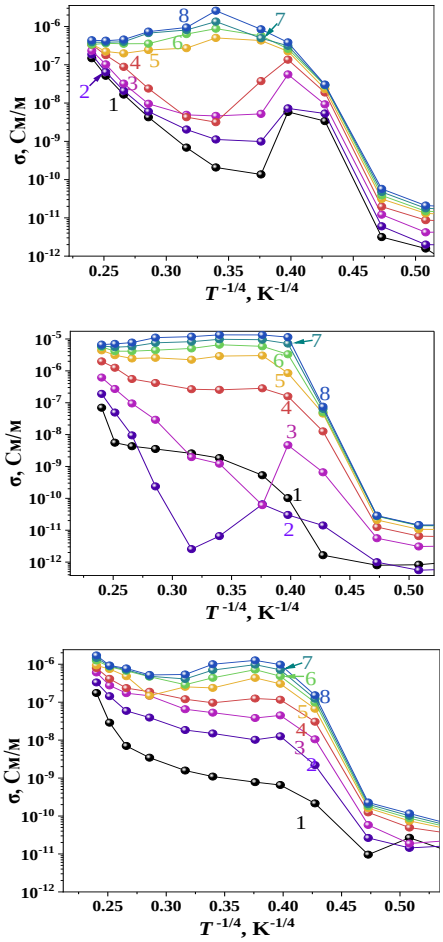


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводимости от температуры $\sigma(T)$ в координатах Мотта в исследованных МДП структурах до (а) и после отжига при температуре 800 °С (б) и 1100 °С (в). Значения напряженности электрического поля E (В/м): 1 – $1\cdot10^7$, 2 – $2\cdot10^7$, 3 – $3\cdot10^7$, 4 – $4\cdot10^7$, 5 – $5\cdot10^7$, 6 – $5.5\cdot10^7$, 7 – $6\cdot10^7$, 8 – $7\cdot10^7$

Обнаружено, что наименьшие значения r (8.0 – 6.2 нм) наблюдаются для образца после $T_{отж}$ = 800 °С, а наибольшие (62 – 24 нм) – после $T_{отж}$ = 1100 °С. Для исходного образца получаем $N(E_F)\approx2\cdot10^{18}$ эВ$^{-1}$см$^{-3}$, после $T_{отж}$ = 800 °С имеем $N(E_F)\approx(2–7)\cdot10^{18}$ эВ$^{-1}$см$^{-3}$, а после $T_{отж}$ = 1100 °С – $N(E_F)$ снижается до $9\cdot10^{15}$ эВ$^{-1}$см$^{-3}$.

При $E > 3\cdot10^7$ В/м реализуется лишь полевой вклад в VRH режим (модель Шкловского [4]):

$$\sigma(E) = \sigma_2 \exp(-\frac{E_0}{E})^{\frac{1}{4}}, \qquad (2)$$

где σ_2 – константа, E_0 – параметр, позволяющий оценить длину спада волновой функции ξ. Установлено, что величина ξ минимальна после $T_{отж}$ = 800 °С и максимальна после $T_{отж}$ = 1100 °С. Другими словами, оптимальные условия для прыжковой проводимости создаются после промежуточной $T_{отж}$, когда часть дефектов, внесенных имплантацией, аннигилировала, но не все ионы приняли участие в образовании НК InSb.

Заключение

Установлено, что в слоях SiO_2, имплантированных ионами Sb^+ и In^+, реализуется VRH режим прыжковой проводимости. При этом выше 100 К в полях $E \le 3\cdot10^7$ В/м проводимость описывается модифицированной моделью Мотта, учитывающей влияние электрического поля. При $E > 3\cdot10^7$ В/м наблюдается прыжковая проводимость, стимулированная полем, которая подчиняется закону Шкловского. Доказано, что оптимальные условия для прыжковой проводимости создаются в образце, отожженном при 800 °С.

Библиографические ссылки

1. Tyschenko I.E., Voelskow M., Cherkov A.G., Popov V.P. Ion-beam synthesis of InSb nanocrystals in the buried SiO_2 layer of a silicon-on-insulator structure. *Semiconductors* 2014; 48(9): 1228-1233.
2. Zukowski P., Koltunowicz T.N., Czarnacka K., Fedotov A.K., Tyschenko I.E. Carrier transport and dielectric permittivity of SiO_2 films containing ion-beam synthesized InSb nanocrystals. *Journal of Alloys and Compounds* 2020; 846: 156482.
3. Cheah C.Y., Kaiser A. Variable-range hopping transport: Crossovers from temperature dependence to electric field dependence in disordered carbon materials. *International Journal of Nanotechnology* 2014; 11: 412–418.
4. Шкловский Б.И. Прыжковая проводимость полупроводников в сильном электрическом поле. *Физика и техника полупроводников* 1972; 6(12): 2335-2340.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ НА СКОРОСТЬ РОСТА ФТОРПОЛИМЕРНЫХ СЛОЕВ ПРИ ПЛАЗМЕННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКТАФТОРЦИКЛОБУТАНА

В.А Стратанович, В.А. Шелестова, В.М. Макаренко,
Е.М. Толстопятов, Л.Ф. Иванов, Д.В. Брель
Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого НАН Беларуси,
ул. Кирова 32а, Гомель 246050, Беларусь, vitalystratanovich.mpri@gmail.com,
sheles_v@mail.ru, etolstopy@mail.ru, brel.dmitriy@mail.ru

Экспериментально, с помощью массочувствительных кварцевых датчиков исследованы закономерности влияния технологических факторов (скорости протока газа, давления в вакуумной камере, мощности силового каскада) на скорость роста тонких фторполимерных слоев, полученных полимеризацией октафторциклобутана в низкотемпературной емкостно-связанной плазме тлеющего разряда. Показано, что наиболее значительное влияние на скорость осаждения фторполимерных слоев оказывает мощность силового каскада и давление газовой среды. Исследовано влияние времени хранения плазмохимически модифицированных углеродных тканей на краевой угол смачивания. Гидрофобные свойства сохраняются в течение не менее 7 дней, как при хранении на воздухе, так и в герметичной упаковке, однако в первом случае наблюдается их более интенсивная (на 5-10 %) деградация.

Ключевые слова плазменная полимеризация; фторорганические соединения; фторполимерные слои; октафторциклобутан; скорость роста слоя; мощность силового каскада; краевой угол смачивания.

INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL MODES ON THE GROWTH RATE OF FLUOROPOLYMER LAYERS DURING PLASMA POLYMERIZATION OF OCTAFLUOROCYCLOBUTANE

V.A. Stratanovich, V.A. Shelestova, V.M. Makarenko,
E.M. Tolstopyatov, L.F. Ivanov, D.V. Brel
V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus,
32a Kirov Str., 246050 Gomel, Belarus, vitalystratanovich.mpri@gmail.com, sheles_v@mail.ru,
etolstopy@mail.ru, brel.dmitriy@mail.ru

Experimentally, using mass – sensitive quartz oscillators, the regularities of the influence of technological factors (gas flow rate, pressure in the vacuum chamber, power cascade wattage) on the growth rate of thin fluoropolymer layers obtained by polymerization of octafluorocyclobutane in a low-temperature capacitively coupled glow discharge plasma were investigated. At low voltages on the generator, the growth rate of the polymerized layer practically does not change with a shift of the gas flow rate. It is shown that the most significant influence on the deposition rate of fluoropolymer layers is exerted by the power cascade wattage and the gas pressure. The effect of the storage time of plasma modified carbon fabrics on the contact angle is investigated. Hydrophobic properties persist for at least 7 days, both when stored in air and in sealed packaging, however, in the first case, their more intense (by 5-10 %) degradation is observed.

Keywords: plasma polymerization; organofluorine compounds; fluoropolymer layers; octafluorocyclobutane; layer growth rate; power cascade wattage; contact angle.

Введение

Применение плазменной полимеризации [1-3] в среде фторорганических соединений позволяет получать тонкие тефлоноподобные функциональные слои, которые, обладая антиадгезионными, диэлектрическими, антифрикционными свойствами, находят широкое применение: от медицины [4] и микроэлектроники [5-7] до производства полимерных композиционных материалов с регулируемой адгезией наполнителя к фторполимерной матрице [8].

Важно признать тот факт, что многие механизмы конкурирующих процессов полимеризации и травления в плазме фторорганических соединений к настоящему моменту времени довольно хорошо изучены [9-14]. Однако, параметры протекания процесса формирования функциональных слоев из активной газовой фазы сильно зависят как от геометрии реактора, характеристик генератора плазмы, которые могут быть условно постоянными, так и от ряда других факторов (мощность силового каскада, скорость протока мономера и его давление), которые активно регулируются операторами. Широкое многообразие возможных комбинаций режимов, а также влияние их на свойства получаемых функциональных слоев в процессах плазменной полимеризации является актуальной научно-прикладной задачей. В частности, существует необходимость оптимизации процесса получения фторполимерного покрытия на углеродных тканях, которые в измельченном виде служат наполнителями фторопласта-4 и фторкаучуков [8].

Целью работы является исследование влияния технологических режимов на закономерности формирования тонких фторполимерных слоев из активной газовой фазы октафторциклобутана для поверхностного модифицирования углеродных волокон.

Материалы и методы исследования

Плазмохимическую обработку проводили на лабораторной и опытно-промышленной установках, оснащенных идентичными по конструкции электродными коробками и генераторами плазмы [15, 16].

В качестве реакционного газа использовали октафторциклобутан (фреон R318, ОФЦБ). Вакуумные камеры установок откачивали до давления остаточного воздуха не более 5 Па, напряжение питания на генераторе плазмы $U_{пит}$ регулировали в диапазоне 90-160 В, скорость расхода ОФЦБ - v - регулировали с помощью системы напуска «СНА-2» в диапазоне 0.1-0.5 л/мин.

Для измерения электрических характеристик использовали мультиметр DM-300 и осциллограф «Актаком ADS-2121M», с помощью которого фиксировали амплитудные и временные параметры сигнала генератора плазмы, а также показатели среднеквадратичных значений напряжения и силы тока, необходимые для оценки мощности.

При изменении напряжения питания генератора изменяется активная мощность силового каскада. Электрическая мощность силового каскада генератора $P_{ск}$ при различном напряжении питания $U_{пит}$ приведена в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость мощности силового каскада генератора от напряжения питания

Напряжение питания генератора ($U_{пит}$), В	70	80	90	100	110
Мощность силового каскада ($P_{ск}$), Вт	25	30	38	48	54
Напряжение питания генератора ($U_{пит}$), В	120	130	140	150	160
Мощность силового каскада ($P_{ск}$), Вт	67	81	97	118	133

Фторполимерные слои формировали на поверхности углеродных лент ЛО-1-12Н/160 производства ОАО «СветлогорскХимволокно» (Беларусь).

Для контроля толщин формируемых слоев фиксировалось изменение частоты колебаний кварцевых резонаторов Elzet HC-49U с базовой частотой f_0 =4 МГц [17-19].

Краевые углы смачивания (КУС) поверхности углеродных лент тестовыми жидкостями: глицерином ЧДА по ГОСТ 6259-75 и дистиллированной водой фиксированного объема (10 мкл) измеряли с помощью оптического микроскопа типа МИР-2, оснащенного видеоокуляром *ToupCam SCMOS 02000KPA*, связанным с ПК. Обработка изображений капель жидкостей, а также расчёт углов смачивания

осуществлялась с помощью программного комплекса «*ImageJ*» с использованием плагинов *Contact angle* и *Drop analysis*.

Результаты и их обсуждение

Получены зависимости скорости роста фторполимерных слоев от скорости протока реакционной газовой смеси (Рис. 1). Можно заключить, что при малых напряжениях на генераторе скорость роста полимеризованного слоя практически не изменяется с изменением скорости протока газа.

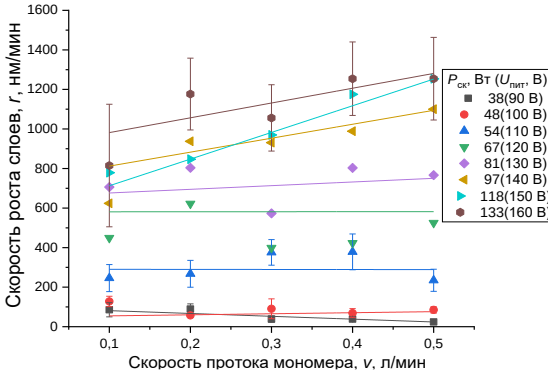


Рис. 1. Зависимость скорости роста фторполимерного слоя (*r*) от скорости потока газа (*v*) при разных значениях мощности силового каскада ($P_{ск}$) (напряжения питания генератора ($U_{пит}$)).

При незначительном увеличении напряжения и, как следствие, мощности силового каскада (от 38 до 67 Вт), происходит увеличение скорости роста слоя, но характер зависимости от скорости протока газа не меняется.

При дальнейшем увеличении мощности в диапазоне 81…133 Вт проявляется влияние скорости протока плазмообразующего газа: с его повышением наблюдается линейное увеличение скорости роста слоев. Такой характер зависимостей может быть объяснен тем, что увеличение мощности, приводит к увеличению фрагментации молекул ОФЦБ, росту количества активных радикалов, ионов и, как следствие, более интенсивному осаждению полимера. Однако разнообразие активных компонентов плазмы вызывает нестабильность процесса и значительные разбросы значений толщины осаждаемого слоя. При низкой мощности в полимеризации участвуют более крупные фрагменты молекул ОФЦБ, что обуславливает стабильность и низкую скорость роста покрытия. Так, по данным [20], степень диссоциации молекул ОФЦБ круто снижается с повышением давления и снижением мощности разряда.

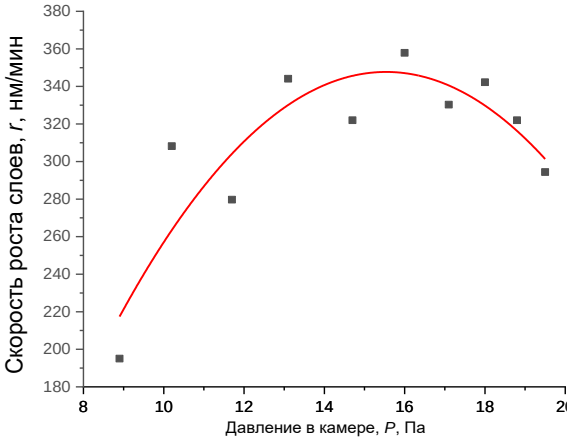


Рис. 2. Зависимость скорости роста слоя (*r*) от давления газа (*P*) в камере при $P_{ск}$=54 Вт.

В целом повышение расхода газа приводит к увеличению концентрации активных компонентов плазмы, число вступающих в реакцию частиц растет, что при прочих постоянных факторах приводит к увеличению скорости роста полимерного слоя.

Зависимость скорости роста осаждаемых слоев от давления носит экстремальный характер (Рис. 2). Существует оптимальный интервал давлений (12…18 Па) для наиболее эффективного получения фторполимерного слоя.

Визуально заметно, что при росте давления в вакуумной камере изменяется объем и интенсивность горения разряда, что увеличивает отношение количества полимера, осаждающегося на поверхностях к общему количеству образовавшегося в плазме полимера (степени конверсии), что и объясняет возрастание скорости роста. Снижение давления в системе приводит к частичному выходу разряда за пределы реакторной коробки, что снижает степень конверсии и, как следствие, скорость роста слоев.

Таким образом, можно заключить, что наиболее значительное влияние на ско-

рость осаждения фторполимерных слоев оказывают энергетические параметры электрического разряда (мощность силового каскада) и давление газовой среды. Наиболее простым и в то же время достаточно надёжным для технологических применений методом регулирования энергетических режимов процесса является изменение напряжения питания силового каскада генератора плазмы.

С практической точки зрения заслуживает внимания исследование стойкости полученного фторполимерного покрытия на углеродных материалах. Исследовано влияние времени хранения плазмохимически модифицированных углеродных тканей на их КУС. Эксперимент проводили для двух условий хранения: на воздухе и в герметичном пакете).

Установлено, что КУС снижается со временем хранения. При этом очевидно, что данные зависимости для воды и глицерина имеют практически одинаковую форму. При хранении на воздухе наблюдается более быстрое снижение угла смачивания, за которое может быть ответственен кислород воздуха, вступающий, по видимому, во взаимодействие со сформированным фторполимерным слоем с образованием карбоксильных и гидроксильных групп.

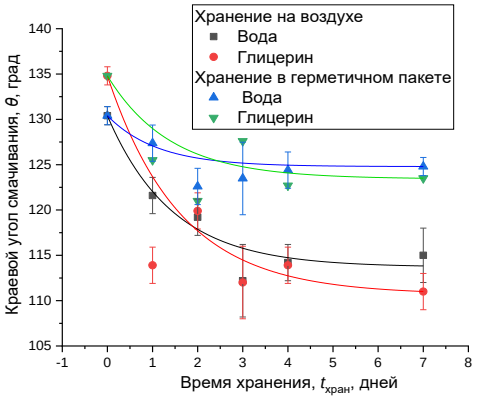


Рис. 3. Зависимость краевого угла смачивания углеродной ленты водой ($\theta_{вод.}$) и глицерином ($\theta_{глиц.}$) от времени хранения ($t_{хран}$).

Заключение

На эффективность осаждения фторполимерных слоев плазменной полимеризацией октафторциклобутана оказывают влияние параметры электрического разряда, а также скорость протока и давление плазмообразующего газа. При малых напряжениях на генераторе скорость роста полимеризованного слоя практически не изменяется с изменением скорости протока газа и линейно увеличивается при дальнейшем повышении мощности силового каскада. Давление плазмообразующего газа должно составлять 12…18 Па.

Гидрофобные свойства углеродных лент, модифицированных из активной газовой фазы ОФЦБ сохраняются как минимум в течение 7 дней при хранении как в герметичной упаковке, так и на воздухе. Однако при хранении в герметичной упаковке интенсивность деградации гидрофобных свойств (краевого угла смачивания) ниже на 5-10%.

Исследования выполнены в рамках задания 4.2.2 ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии».

Библиографические ссылки

1. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. Москва: Мир; 1988. 376 с.
2. Максимов А.И. Плазмохимия неравновесных процессов. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун. 2010. 114 с.
3. Van Os M.T. Surface modification by plasma polymerization: film deposition, tailoring of surface properties and biocompatibility. Twente. Universiteit Twente. 2000. 146 с.
4. Vassallo E., et al. Bactericidal performance of nanostructured surfaces by fluorocarbon plasma. *Materials Science and Engineering: C*. 2017; 80(1): 117-121.
5. Амиров И.И. Плазменные процессы формирования высокоаспектных структур для микро-и наномеханических устройств: дис. 2010.
6. Запевалин А.И. Обзор газовой химии, используемой для плазмохимического травления Si, SiO_2 и Si_3N_4. *Современные научные исследования и инновации* 2014; 6(1): 1-2.
7. Сильницкая О.А. Исследование и разработка многофункциональных наноструктурированных барьерных слоев на основе фторуглеродных пленок. Москва. 2017.
8. Шелестова В.А. Конструкционные материалы триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена и модифицированных углеволокон : дис. 2002.

9. Зименок А.И. Газофазные превращения и полимеризация перфтороциклобутана в ВЧ-разряде пониженного давления: дис. 1994.
10. Stepanov S. Absolute number density and kinetic analysis of CF, CF_2 and C_2F_4 molecules in pulsed CF_4/H_2 RF plasmas : дис. 2010.
11. Nelson C. T. Gain and loss mechanisms in fluorocarbon plasmas. *The University of Texas at Dallas* 2010; 30(2): 8-21.
12. Sant S. P. et al. Chemistry in long residence time fluorocarbon plasmas. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 2009; 27(2): 193-208.
13. Le Dain G. et al. Multiscale approach for simulation of silicon etching using SF_6/C_4F_8 Bosch process. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 2017; 35(3): 100-113.
14. Москвин Д. И. Исследование димеризации и полимеризации перфтормономеров при высоких давлениях: дис. 2007.
15. Гракович П.Н., Толстопятов Е.М., Иванов Л.Ф., Шелестова В.А., Макаренко В.М., Стратанович В.А. Установка для плазмохимической обработки углеродных тканей. IX Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии // XVI Школа по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ (13 – 17 сентября 2021 г., Иваново, Россия): сборник трудов / Иван. Гос. Хим.-технол. Ун-т. Иваново, 2021. 101 с.
16. Стратанович В.А., Иванов Л.Ф., Гракович П.Н., Макаренко В.М., Ломач В.А. Лабораторная установка для плазмохимической обработки волокнистых материалов. Материалы XIV международной научно-технической конференции «Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий». Казань, 2-4 ноября 2022 г.
17. Майселл Л., Гленг Р. Технология тонких пленок: справочник, Т. 2. Москва: Сов. Радио, 1977. 664 с.
18. Sauerbrey G. The use of quarts oscillators for weighing thin layers and for microweighing. *Z. Phys*. 1959; 155: 206-222.
19. Zhang Y., Chen D. Multilayer integrated film bulk acoustic resonators. Springer Science & Business Media, 2012. 150 p.
20. Shu-Xia Zhao, Yu-Ru Zhang, Fei Gao, You-Nian Wang, Annemie Bogaerts. *J. App. Phys*. 2015. 117(15): 33-49.

ЛАМИНИРОВАННЫЕ $Nb/Ti_3Al(Si)C_2$-TiC КОМПОЗИТЫ: АНАЛИЗ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, IN SITU ДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НА ИСТОЧНИКЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

М.С. Сыртанов, Е.Б. Кашкаров, Д.Г. Кроткевич, Н. Травицкий
Томский политехнический университет,
пр. Ленина 30, Томск 634050, Россия, maxim-syrtanov@mail.ru, egor_kashkarov@mail.ru, dimka.kro@gmail.com, nahum.travitzky@fau.de

В работе были исследованы новые ламинированные композиты $Nb/Ti_3Al(Si)C_2$-TiC, полученные искровым плазменным спеканием (ИПС) при 1250 °С, 50 МПа в течение 5 минут. В качестве исходных материалов использовались прекерамическая бумага на основе МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ и ниобиевая фольга. Анализ структурно-фазового состояния и механические свойства спеченных композитов исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, включая in situ, испытаний на трехточечный изгиб. Было установлено, что в результате спекания на границах раздела прекерамическая бумага/ниобиевая фольга формируются междиффузионные слои толщиной 16.5 мкм, состоящих в основном из фаз на основе Nb-Al, Ti-Nb-Si и Nb-Si, которые обладают столбчатой микроструктурой. Композиты продемонстрировали хрупко-вязкое разрушение при прочностных испытаниях, характеризующееся множественным прогибом и разветвлением трещин на границах раздела и пластической деформацией слоев Nb. Прочность на изгиб изготовленных композитов составила ~ 350 МПа при деформации 1.5 %. In situ дифракционные измерения при нагреве в вакууме до 1400 °С с последующей выдержкой в течение 60 минут не привели к существенному изменению фазового состава композитов $Nb/Ti_3Al(Si)C_2$-TiC.

Ключевые слова: прекерамическая бумага; ламинированные композиты; искровое плазменное спекание; МАХ-фазы; микроструктура; in situ дифракция.

LAMINATED $Nb/Ti_3Al(Si)C_2$-TiC COMPOSITES: STRUCTURE AND PHASE STATE, MECHANICAL PROPERTIES, IN SITU SYNCHROTRON XRD

Maxim Syrtanov, Egor Kashkarov, Dmitriy Krotkevich, Nahum Travitzky
Tomsk polytechnic university, 30 Lenina Ave., 634050 Tomsk, Russia, maxim-syrtanov@mail.ru, egor_kashkarov@mail.ru, dimka.kro@gmail.com, nahum.travitzky@fau.de

In this paper, new laminated $Nb/Ti_3Al(Si)C_2$-TiC composites produced by spark plasma sintering (SPS) at 1250 °C, 50 MPa for 5 min were investigated. Preceramic paper based on the MAX-phase $Ti_3Al(Si)C_2$ and niobium foil were used as raw materials. The structural-phase state and mechanical properties of the sintered composites were investigated by scanning electron microscopy, X-ray diffraction including in situ, three-point bending tests. It was found that the interdiffusion layers with a thickness of 16.5 μm were formed at the preceramic paper/niobium foil interfaces as a result of sintering, consisting mainly of Nb-Al, Ti-Nb-Si and Nb-Si based phases, which have a columnar microstructure. The composites exhibited brittle-ductile fracture under strength tests, characterised by multiple deflection and branching cracks at the interfaces and plastic deformation of the Nb layers. The bending strength of the manufactured composites was ~ 350 MPa at a strain of 1.5 %. In situ diffraction measurements at vacuum heating to 1400 °C followed by an exposure for 60 min did not significantly change the phase composition of the $Nb/Ti_3Al(Si)C_2$-TiC composites.

Keywords: preceramic paper; laminated composites; spark plasma sintering; MAX-phases; microstructure; in situ XRD.

Введение

МАХ-фазы представляют собой относительно новый класс наноламинированных материалов, имеющих формулу $M_{n+1}AX_n$, где M - переходный металл, A - элементы в основном IIIA-IVA группы таблицы Менделеева, X - атомы C, N или B, n=1-3. МАХ-фазы сочетают в себе

свойства как керамических материалов, так и металлических [1-3]. Они имеют высокую температуру плавления, низкую плотность, высокую прочность и коррозионную стойкость, хорошую тепло- и электропроводность. При повышенных температурах и механических нагрузках MAX-фазы подвергаются пластической деформации, однако при комнатных температурах они подвержены хрупкому разрушению, подобно керамике [4]. Существуют различные подходы для улучшения механических свойств материалов на основе MAX-фазы, такие как упрочнение частицами вторичной фазы, легирование A слоя, армирование металлами и непрерывными волокнами. Одним из наиболее перспективных способов является синтез ламинированных композитов с повышенной вязкостью к разрушению [5]. Целью настоящей работы является повышение прочностных характеристик композитов на основе MAX фаз при комнатной температуре путем получения новых ламинированных композитов из прекерамической бумаги с фазой $Ti_3Al(Si)C_2$ и металлической Nb фольги.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных материалов использовались прекерамическая бумага с высоким содержанием порошка MAX фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ и металлическая фольга из ниобия. Подробная информация о методе изготовления прекерамической бумаги представлена в работе [6]. Листы прекерамической бумаги имели следующий состав: 7.3 мас. % целлюлозных волокон, 87 мас. % порошка $Ti_3Al_{0,75}Si_{0,25}C_2$, 3 мас. % порошка Al_2O_3 и 2,7 мас. % удерживающей добавки. Исходные образцы представляют собой последовательно чередующиеся слои прекерамической бумаги с порошковым наполнителем из MAX фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ и Nb (чистота 99.95%) фольги. Общее количество слоев составляло 25, внешние слои – прекерамическая бумага. Толщина одного слоя прекерамической бумаги составляла ~ 300 мкм, а металлической фольги ~ 100 мкм.

Синтез ламинированных композитов осуществлялся методом искрового плазменного спекания в вакууме на установке SPS 10-4 (GT Advanced Technologies, США) при температуре 1250 °C и давлении 50 МПа в течение 5 мин. Фазовый состав и кристаллическая структура синтезированных композитов анализировались на рентгеновском дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония). Микроструктуру и элементный состав изготовленных образцов анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega3 (Tescan, Чехия), оснащенного приставкой для энергодисперсионного анализа. Оценка твердости по Виккерсу спеченных образцов проводилась на микротвердомере KB 30S (Pruftechnik, Германия) при нагрузке 0,98 Н для слоев Nb и 9,8 Н для слоев $Ti_3Al(Si)C_2$. Анализ механических свойств в реакционных слоях композитов проводился методом наноиндентирования с использованием NHT-2 (CSM Instruments, Швейцария). Нагрузка составляла 30 мН. Для оценки прочности на изгиб изготовленных композитов были проведены испытания на трехточечный изгиб с использованием разрывной машины Al-7000M (GOTECH, Тайвань). Для механических испытаний были подготовлены прямоугольные бруски размером $18\times2\times1.7$ мм^3. In situ дифракционные измерения проводились были проведены на станции “Прецизионная дифрактометрия II” Института ядерной физики СО РАН на канале № 6 синхротронного излучения накопителя электронов ВЭПП-3. Экспериментальные образцы были исследованы при длине волны 1,0084 Å в процессе линейного нагрева в вакууме в диапазоне температур 25-1400 °C со скоростью 10 °C/мин с последующей выдержкой в течении 30 мин.

Результаты и их обсуждение

Исходная прекерамическая бумага состоит из кристаллических фаз $Ti_3Al(Si)C_2$ (90 об.%), TiC (7 об.%) и α-Al_2O_3 (3 об.%),

которые соответствуют порошковому наполнителю, и аморфной фазы целлюлозных волокон (рис. 1). После спекания были обнаружены фазы $Ti_3Al(Si)C_2$, TiC, Nb и небольшое количество Al_2O_3. Содержание фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ уменьшается наряду с ростом TiC (в керамических слоях), что связано с частичным разложением MAX-фазы в результате спекания и образованием реакционного слоя на границе раздела металл-керамика.

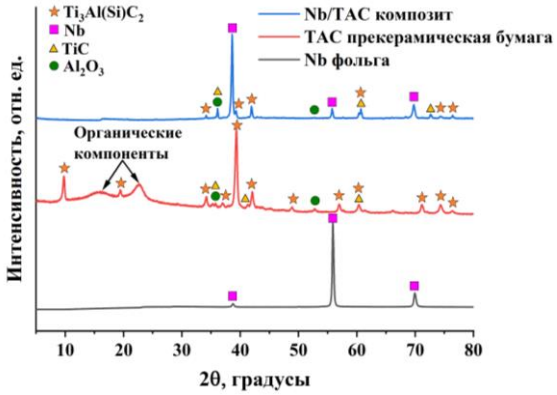
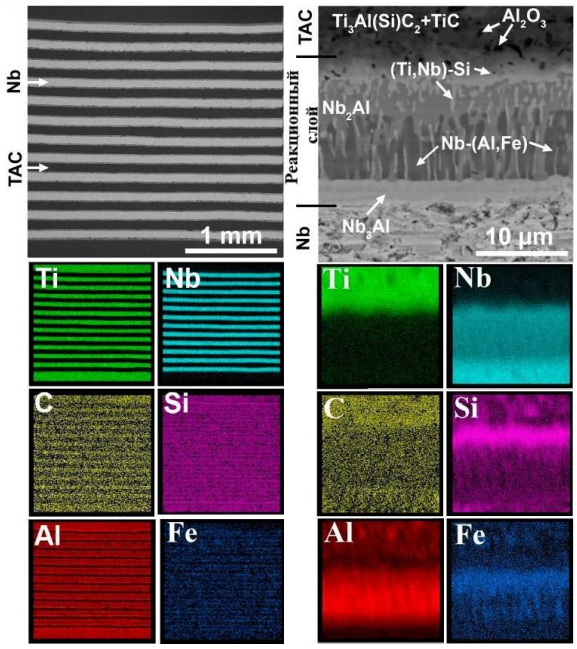


Рис. 1. Дифрактограммы исходной прекерамической бумаги, ниобиевой фольги и ламинированного комозита

На рис. 2 представлены СЭМ изображения слоистой структуры спеченных композитов. Толщина ниобиевых слоев составляла 82±2 мкм, толщина керамических слоев - 95±5 мкм (без реакционного слоя). Анализ карт распределения элементов показывает однородное распределение ниобия в металлических слоях и почти равномерное распределение Ti, Al, Si и C в каждом керамическом слое. Также обнаружено присутствие Fe в керамических слоях, что обусловлено наличием его в исходном порошке наполнителе. Микроструктура керамических слоев представляет собой ламели MAX-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ с равномерно распределенными частицами TiC и Al_2O_3. На границах раздела металл/керамика сформировались реакционные слои толщиной 16.5±1.5 мкм. Они обогащены Al, Si и Nb и имеют столбчатую структуру. Элементный анализ контрастных областей реакционных слоев соединений: TiC, $(Ti,Nb)_5Si_3$, Nb_2Al, ука-



(а) (б)

Рис. 2. СЭМ изображения поперечных шлифов ламинированного композита (а) и реакционного слоя (б) с картами распределения элементов

зывает на образование сложных $Nb(Fe,Al)_2$, Nb_3Al. Верхний слой состоит в основном из фаз TiC и $(Ti,Nb)_5Si_3$ и образуется в результате распада MAX-фазы по следующей реакции $Ti_3Al(Si)C_2+Nb \rightarrow (Ti,Nb)_5Si_3+TiC+Al$. Al и Si из керамических слоев диффундируют в Nb, образуя фазы Nb_2Al, $Nb(Fe,Al)_2$, Nb_3Al и $(Ti,Nb)_5Si_3$ (светлые области). Формирование последней наблюдается преимущественно по границам зерен интерметаллической фазы Nb_2Al. По-видимому, это обусловлено низким пределом растворимости Si или Al в фазах Nb-Al и Nb-Si соответственно.

Испытания на трехточечный изгиб показали деформационное поведение композита нехарактерное для хрупких материалов (рис. 3а). По сравнению с композитом на основе $Ti_3Al(Si)C_2$, композиты Nb/$Ti_3Al(Si)C_2$ демонстрируют хрупко-вязкий механизм разрушения при деформации более 1% благодаря своей слоистой структуре с слоями Nb. Образование трещин происходит при нагрузке 250 МПа и деформации 0.2%, при дальнейшей деформации прочность на изгиб увеличивается до 350±20 МПа при деформации

1.5%. Необходимо отметить, что значение прочности меньше, чем у образцов $Ti_3Al(Si)C_2$ (~520 МПа). Однако, деформация образцов $Ti_3Al(Si)C_2$ составляет лишь 0,2%, что значительно хуже, чем у ламинированных композитов.

На рис. 3а показаны две кривые деформации композита Nb/ $Ti_3Al(Si)C_2$ (обозначенные как 1 и 2), которые представляют две стадии деформации с общей деформацией 1.6 и 2.3 %, соответственно. Анализ поверхностей разрушения после механических испытаний показывает послойное разрушение, где трещины отклоняются и раздваиваются на границах раздела, а в слоях Nb образуются шейки, связанные с пластической деформацией при растягивающих напряжениях (рис. 3б и 3г). Такое поведение ламинированных композитов можно объяснить относительно хрупкой природой слоев MAX-фазы и вязкой природой слоев Nb. На рис. 3в показаны результаты измерений микротвердости по сечению композита. Хорошо видно, что значения твердости значительно изменяются от слоя к слою, средняя твердость керамических слоев составляет 13,7 ГПа, металлических слоев - 0,9 ГПа, что хорошо соответствует чистому Nb. Твердость керамического слоя выше, чем для чистой фазы $Ti_3Al(Si)C_2$, и обусловлена присутствием более твердых фаз TiC и Al_2O_3.

Дополнительно была проведена оценка структурной стабильности ламинированных композитов при линейном нагреве до 1400 °C в вакууме с последующей выдержкой в течение 60 мин., которые представлены на рис. 4. Анализ дифрактограмм при указанных условиях показал, что значительного изменения фазового состава ламинированного композита не происходит как в процессе нагрева, так и в результате высокотемпературной выдержки. Наблюдается лишь рост интенсивности рефлексов фазы Nb, а также уменьшение ширины на полувысоте, что свидетельствует об отжиге металлической фазы, уменьшении размеров ОКР и снятии внутренних напряжений.

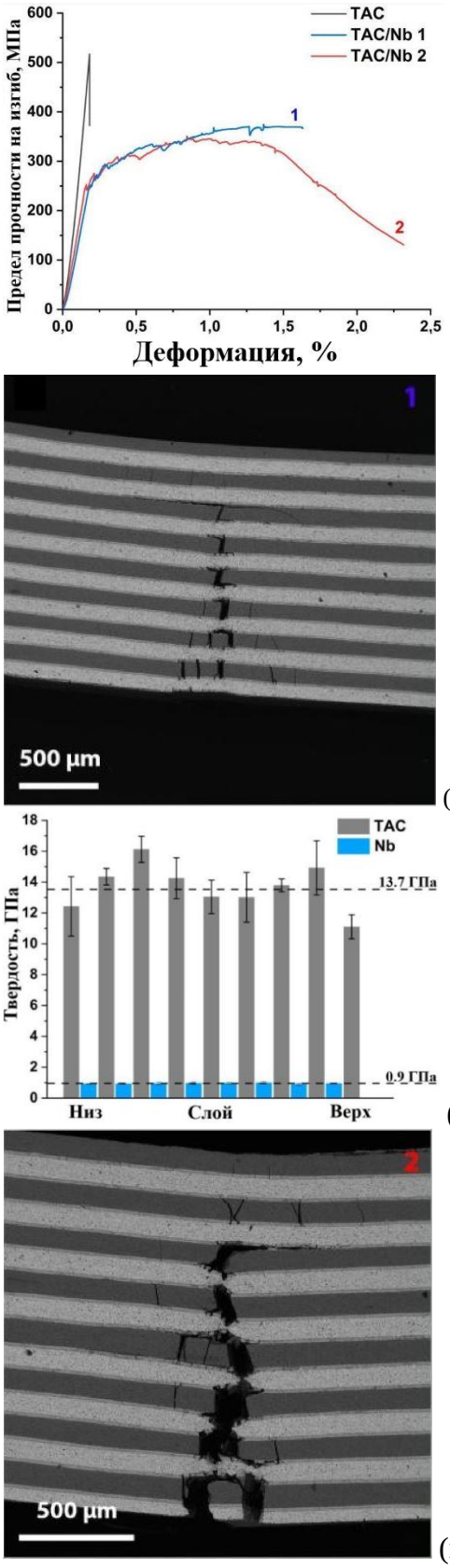


Рис. 3. Кривые напряжение-деформация (а) и распределение твердости (в) для композита Nb/TAC. СЭМ-изображения поверхности разрушения при деформациях 1.6 % (б) и 2.3 % (г)

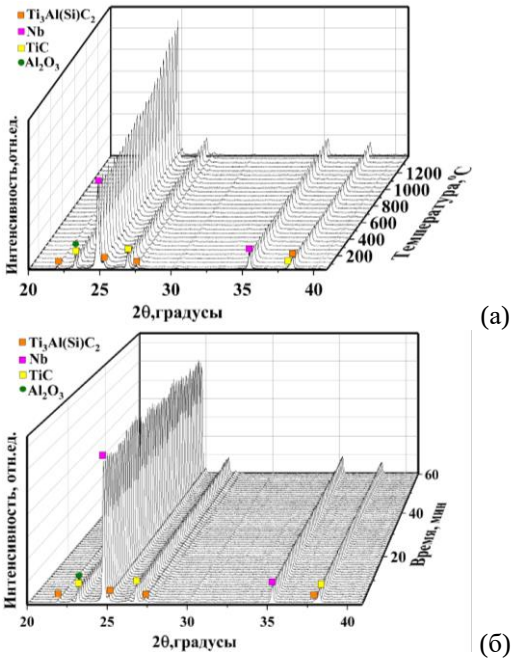


Рис. 4. Дифрактограммы ламинированного композита при линейном нагреве 25-1400 °C (а) с последующей выдержкой в течение 60 мин (б)

Заключение

Были получены новые ламинированные композиты Nb/$Ti_3Al(Si)C_2$-TiC методом искрового плазменного спекания прекерамической бумаги и металлической фольги. Композиты демонстрируют некатастрофическое разрушение, характеризующееся хрупким разрушением твердых слоев из прекерамической бумаги и вязким механизмом разрушения слоев Nb. Изготовленные композиты Nb/$Ti_3Al(Si)C_2$-TiC демонстрируют прочность на изгиб ~350 МПа при деформации 1.5%. Механизмы упрочнения связаны с блокированием трещин в основном за счет прогиба, разветвления и частичного отслоения слоя на границах керамика/металл из-за образования более хрупких силицидных и карбидных фаз в реакционном слое. Реакционный слой образуется в результате интердиффузии между металлическими и керамическими слоями и играет важную роль в деформации композита. Ламинированные композиты демонстрируют структурную стабильность при высокотемпературном нагреве до 1400 °C в вакууме с последующей выдержкой в течение 60 мин.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-19-00109).

Библиографические ссылки

1. Mathis T.S., Maleski K., Goad A., Sarycheva A., Anayee M., Foucher A.C., Hantanasirisakul K., Shuck C.E., Stach E.A., Gogotsi Y. Modified MAX phase synthesis for environmentally stable and highly conductive Ti3C2 MXene. *ACS Nano* 2021; 15(4): 6420-6429.
2. Sun Z.M. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds. *International Materials Reviews* 2011; 56: 143-166.
3. Lyu J., Kashkarov E.B., Travitzky N., Syrtanov M.S., Lider A.M. Sintering of MAX-phase materials by spark plasma and other methods. *Journal of Materials Science* 2021; 56: 1980-2015.
4. Radovic M., Barsoum M.W., El-Raghy T., Wiederhorn S.M., Luecke W.E. Effect of temperature, strain rate and grain size on the mechanical response of Ti_3SiC_2 in tension. *Acta Materialia* 2002; 50: 1297-1306.
5. Bai Y., Sun M., Cheng L., Fan S. Developing high toughness laminated HfB2-SiC ceramics with ductile Nb interlayer. *Ceramics International* 2019; 45: 20977-20982.
6. Kashkarov E.B., Syrtanov M.S., Sedanova E.P., Ivashutenko A.S., Lider A.M., Travitzky N. Fabrication of paper-derived Ti_3SiC_2-based materials by spark plasma sintering. *Advanced Engineering Materials* 2020; 22: 2000136.

ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУР МЕДИ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

Н.Н. Тарасенко[1)], С.Т. Пашаян[2)], В.М. Анищик[3)],
А.В. Буцень[1), 4)], В. Корнев[1)], Н.В. Тарасенко[1)]
[1)]*Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,*
пр. Независимости 68, 220072 Минск, Беларусь, n.tarasenko@ifanbel.bas-net.by
[2)]*Институт физических исследований НАН Армении,*
0204, Аштарак-2, Армения, stpashayan@gmail.com
[3)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, anishchik@bsu.by
[4)]*Белорусский государственный технологический университет,*
ул. Свердлова 13а, Минск 220006, Беларусь

В данной работе методом наносекундной лазерной абляции металлической медной мишени и спрессованной керамической мишени оксида меди получены коллоидные растворы наночастиц в различных жидкофазных средах. Формирование наночастиц (НЧ) проводилось при воздействии излучения основной гармоники Nd^{3+}:YAG лазера (LOTIS TII, LS 2134D, частота 10 Гц, энергия 80 мДж/импульс, длительность импульса 10 нс) на мишени. Исследованы структурные, морфологические и оптические характеристики сформированных НЧ. Показано, что составом и морфологией наночастиц можно управлять, варьируя состав и свойства мишени и жидкой среды, в которой осуществляется синтез. Установлено, что лазерная абляция в ацетоне приводит к формированию НЧ металлической меди, изменение же растворителя на дистиллированную воду позволяет формировать преимущественно оксидные НЧ. Однако при абляции мишени CuO в воде наблюдается слабая широкая плазмонная полоса с максимумом около 633 нм (1.96 эВ), которая позволяет сделать вывод о формировании НЧ металлической меди наряду с оксидными наноструктурами. Кроме того, дополнительная лазерная обработка полученных НЧ может служить инструментом для управления не только морфологией НЧ, но также составом и внутренней структурой.

Ключевые слова: лазерная абляция; наночастицы; наноструктуры; оксид меди; коллоидные растворы; спектр поглощения; плазмонная полоса.

FORMATION OF COPPER OXIDE NANOSTRUCTURES BY LASER ABLATION IN LIQUID MEDIA

N. Tarasenko[1)], S. Pashayan[2)], V. Anishchik[3)],
A. Butsen[1), 4)], V. Kornev[1)], N. Tarasenko[1)]
[1)]*B.I. Stepanov Institute of Physics, NAS of Belarus,*
68 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus, n.tarasenko@ifanbel.bas-net.by
[2)]*Institute for Physical Research, NAS of Armenia,*
0203 Ashtarak-2, Armenia, stpashayan@gmail.com
[3)]*Belarusian State University,*
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, anishchik@bsu.by
[4)]*Belarusian State Technological University, 13a Sverdlov Str., 220006 Minsk, Belarus*

In this work, colloidal solutions in various liquid-phase media are produced by nanosecond laser ablation of a metal copper target and a compressed ceramic copper oxide target. Nanoparticles (NPs) of copper oxides are considered as objects of study. Laser ablation experiments were carried out by focusing the radiation of the Nd^{3+}: YAG laser (LOTIS TII, LS2134D), operating in a double-pulse mode at 1064 nm (energy 80 mJ/pulse, repetition rate 10 Hz, pulse duration 8 ns), on a surface of Cu or CuO target placed in the cell filled with a liquid (the distilled water, acetone or isopropyl alcohol). Quasi spherical nanoparticles (NPs) with similar morphology were obtained by laser ablation (LA) process. Structural, morphological and optical properties of the formed NPs have been investigated by SEM, EDX, TEM, UV-Vis and Raman spectroscopy. It is shown that the composition and morphology of nanoparticles can be controlled by varying the composition and properties of the target and the liquid medium in which synthesis process takes place. As can be seen from the absorption spectra, the presence of copper plasmon resonance peak at 600 nm

indicates that after laser ablation of CuO target in isopropyl alcohol metallic copper NPs are formed opposite to the LA in water, where the particles composition most probably corresponds to the CuO target composition. This result was also confirmed by X-ray microanalysis. It has been established that laser ablation in acetone also leads to the formation of the NPs of metallic copper, but the change of the solvent to distilled water allows forming mainly oxide NPs. However, when the CuO target is ablated, a weak broad plasmon band with a peak of about 633 nm (1.96 eV) is observed in water, which leads to the conclusion that copper metal NPs are formed alongside oxide nanostructures. Besides, additional laser processing can serve as a tool for controlling not only the morphology of NPs, but also the composition and internal structure.

Keywords: laser ablation; nanoparticles; nanostructures; copper oxide; colloids; absorption spectra; plasmon band.

Введение

В последние годы большой научный и практический интерес представляют наноструктурные и нанокомпозитные материалы, наночастицы оксидов переходных металлов и полупроводниковые металл – оксидные наноструктуры, которые имеют широкий спектр применения в новейшей оптоэлектронной и лазерной технике, в устройстве солнечных элементов, сенсоров и детекторов, в биомедицине и катализе и т.д. [1-3]. Среди новых технологий получения наночастиц (НЧ) важными преимуществами обладает метод лазерной абляции в жидкости (ЛАЖ) [1, 2]. Это универсальный метод, который может применяться как в случае металлов, так и полупроводников, и диэлектриков различного состава. При этом метод ЛАЖ позволяет получать НЧ металлов и их оксидов в большинстве случаев [2, 3].

В настоящей работе методом двухимпульсной ЛАЖ твердотельных мишеней в различных жидкофазных средах без использования каких-либо поверхностно-активных веществ или стабилизаторов были получены НЧ меди (Cu) и ее оксида (CuO) при вариации параметров лазерного излучения и свойств жидкости.

Методика эксперимента

Для проведения эксперимента использовался импульсный наносекундный Nd^{3+}:YAG лазер (LOTIS TII, LS 2134D, Беларусь), работающий в двухимпульсном режиме. Основные лазерные параметры были одинаковы для всех серий экспериментов: длина волны 1064 нм, энергия 80 мДж/импульс, длительность импульса 10 нс, частота повторения импульсов 10 Гц [2]. Задержку между сдвоенными импульсами устанавливали равной 10 мкс, при которой, как показали предыдущие исследования, происходит наиболее эффективная абляция и формирование коллоидного раствора с максимальной концентрацией НЧ.

В качестве мишеней использовались металлическая медная пластина и прессованная керамическая мишень из порошка CuO (99.9%). Абляцию мишеней проводили в течение 15 минут в дистиллированной воде, ацетоне и изопропиловом спирте. Плотность мощности лазерного излучения на поверхности мишени составляла 10^8-10^9 Вт/см^2. Морфология, размер и структура полученных НЧ и осажденных пленок были проанализированы с использованием рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), также абсорбционной (UV-vis) и рамановской спектроскопии (КРС).

Результаты и их обсуждение

На рисунках 1 и 2 представлены СЭМ- и ПЭМ-изображения полученных НЧ после ЛА в изопропиловом спирте и ацетоне. Анализ изображений показывает, что получены квазисферические НЧ меди и оксида меди со схожей морфологией во всех растворах. Размеры их лежат в интервале от 5 до 50 нм, хотя наблюдаются и небольшие агломерации с размерами в пределах от 50 до 100 нм.

Как видно из приведенных на рис. 3 спектров поглощения, лазерная абляция в ацетоне приводит к формированию НЧ Cu, причем вид спектра практически не зависит от типа используемой исходной мишени (кривые 1 и 2).

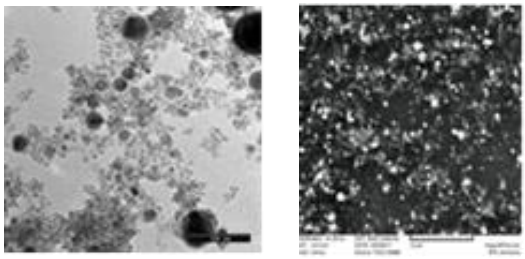


Рис. 1. ПЭМ (слева) и СЭМ (справа) изображения НЧ оксида меди (ЛА в изопропиловом спирте)

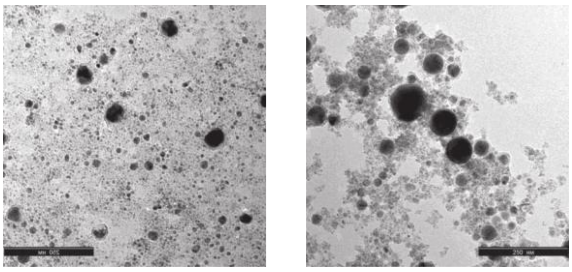


Рис. 2. ПЭМ- изображения НЧ Cu (слева) и CuO (справа), полученных ЛА мишеней в ацетоне

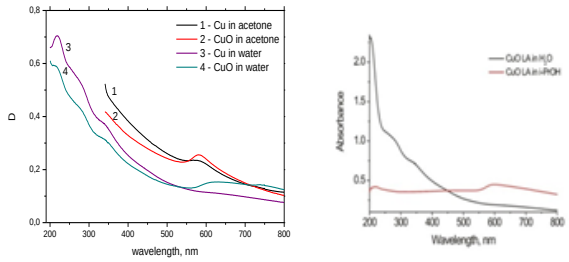


Рис. 3. Спектры поглощения НЧ, полученных ЛА в дистиллированной воде и ацетоне (слева) и в изопропиловом спирте (справа)

Так, в обоих случаях наблюдается полоса с максимумом около 581 нм, что может быть отнесено к полосе плазмонного поглощения НЧ Cu, связанного с коллективным возбуждением электронов проводимости металла. Изменение растворителя на дистиллированную воду позволяет формировать преимущественно оксидные НЧ (кривые 3 и 4). В зависимости от аблируемой мишени в спектрах коллоидных растворов, полученных при использовании медной мишени, отсутствует плазмонное поглощение частиц металлической меди, что позволяет сделать вывод, что НЧ меди в растворах после лазерного облучения отсутствуют. Однако при абляции мишени CuO в воде наблюдается слабая широкая полоса с максимумом около 633 нм (1.96 эВ), которая позволяет сделать вывод о формировании НЧ металлической меди наряду с оксидными наноструктурами.

Отметим, что после дополнительного лазерного облучения полученных коллоидов несфокусированным пучком второй гармоники (длина волны 532 нм) Nd:YAG-лазера во всех коллоидах наблюдалось полное исчезновение полосы поверхностного плазмона, свидетельствующее об окислении металлических частиц независимо от используемой мишени (Cu или CuO) и состава жидкости.

Наличие пика медного плазмонного резонанса при 600 нм (рис. 3) указывает на то, что после лазерной абляции мишени CuO в i-PrOH образуются НЧ металлической меди в отличие от ЛА в воде, где состав частиц, скорее всего, соответствует CuO. Этот результат был также подтвержден данными рентгеновского микроанализа EDX-анализа и рамановской спектроскопии.

Заключение

Таким образом, ЛА в жидкости может служить инструментом для получения НЧ управляемой морфологии, состава и внутренней структуры.

Авторы выражают благодарность Г.Р. Бадалян, О.В. Королик за помощь в проведении эксперимента.

Библиографические ссылки

1. Zeng H., Du X.W., Singh S.C., Kulinich S.A., Yang S., He J., Cai W./Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: A review. *Adv. Funct.Mat.* 2012; 22: P.1333.
2. Tarasenko N. V., Butsen A. V. Laser synthesis and modification of composite nanoparticles in liquids. *Quant. Electron.* 2010; 40: P. 986-1003.
3. N. N. Tarasenka, A.V. Butsen, N.V. Tarasenko, S.T. Pashayan. Laser assisted fabrication and modification of metal oxides nanostructures. «Armenia in focus SPIE: Optics-2016», (25-28 July, 2016), Armenia, Yerevan: P. 91.

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАТОНКИХ КОНТАКТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Д.А. Ташмухамедова, А.А. Абдуваитов, М.Б. Юсупжанова, Х.Х. Болтаев, Б.Е. Умирзаков
Ташкентский государственний технический университет им. Ислама Каримова, Ташкент 100095, Узбекистан, ftmet@mail.ru

Впервые с использованием метода низкоэнергетической ионной бомбардировки на поверхности CdS получены ультратонкие омические контакты. Изучены профили распределения атомов контактирующего металла (никеля) по глубине чистого CdS и CdS, бомбардированного ионами Ba^+ и Ar^+. Показано, что ионная бомбардировка приводит к уменьшению при контактного (переходного) слоя в два и более раза и составляет ~ 100-120 Å. При этом удельное сопротивление ρ этого слоя не превышало 2-2.5 мкОм·см. Уменьшение толщины переходного слоя и ρ объясняется образованием при ионной бомбардировке на поверхности CdS тонкого (30-40 Å) металлического слоя.

Ключевые слова: омический контакт; ионная бомбардировка; удельное сопротивление; профиль распределения.

OBTAINING ULTRATHIN CONTACTS ON THE SURFACE OF SEMICONDUCTORS

Dilnoza Tashmukhamedova, Akbar Abduvayitov, Mahsuna Yusupjanova, Khurshid Boltaev, Baltohodja Umirzakov
Tashkent State Technical University named after Islam Karimov, 100095 Tashkent, Uzbekistan, ftmet@mail.ru

For the first time, ultrathin ohmic contacts have been obtained on the surface of CdS using the method of low-energy ion bombardment. The distribution profiles of atoms of the contacting metal (nickel) over the depth of pure CdS and CdS bombarded with Ba^+ and Ar^+ ions have been studied. It is shown that ion bombardment leads to a decrease in the near-contact (transition) layer by a factor of two or more and is ~ 100-120 Å. At the same time, the resistivity ρ of this layer did not exceed 2-2.5 μΩ·cm. The decrease in the thickness of the transition layer and ρ is explained by the formation of a thin (30-40 Å) metal layer on the CdS surface during ion bombardment.

Keywords: ohmic contact; ion bombardment; resistivity; distribution profile.

Введение

Монокристаллические образцы и плёнки A^2B^6, в особенности CdS и многослойные гетероструктуры на их основе, широко используются в создании различных приборов микро-, нано- и оптоэлектроники, в том числе солнечной энергетики [1-4]. В настоящее время хорошо изучено влияние термообработки, лазерного отжига, СВЧ-обработок, ионной и электронной бомбардировки, на структуру, состав и оптические свойства образцов A^2B^6, а также процессы взаимодиффузии атомов на границе раздела многослойных ПДП и МДП-систем, созданных на основе этих полупроводников [5–14]. В частности, в работах [11, 12] имплантацией ионов Ba^+ в CdTe и CdS на их поверхности и вблизи неё получены нанокристаллы и слои типа $Cd_{1-x}Ba_xTe$ и $Cd_{1-x}Ba_xS$.

Основной проблемой при создании электронных приборов на основе нанопленочных ПДП и МДП структур является создание надежных ультратонких контактов. Основные требования к омическим контактам: удельное сопротивление $\rho_к$ омического контакта должно быть $\leq 10^{-2}$ Ом·см; малая толщина переходного слоя металл - кремний; морфологическое совершенство пленки и неизменность фазового состава на всей площади контакта; стабильность свойств контактов в процессе изготовления и эксплуатации.

Каждый из этих методов обладая определенными преимуществами не лишены и недостатков. Кроме того, эти методы использованы в основном для нанопленок кремния.

В данной работе мы попытались получить тонкий омический контакт на поверхности CdS, методом ионной бомбардировки.

Методика эксперимента

Объектами исследования являлись монокристаллические пленки CdS (111) n-типа с толщиной ~ 1 мкм, выращенные на поверхности диэлектриков (силикатных стекол), методом термического испарения в вакууме ~ 10^{-6} мм рт.ст. [15]. Эти образцы установлены на универсальную сверхвысоковакуумную (P = 10^{-9} мм рт.ст.) установку, где проводились все технологические операции (прогрев, напыление атомов Ni, ионная бомбардировка и исследования состава и структуры исследуемых образцов). Для получения сверхтонких контактов на поверхности пленок CdS использовался метод низкоэнергетической ионной бомбардировки. Исследования проводились с использованием методов оже-электронной спектроскопии (ОЭС), ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС).

Результаты и их обсуждение

Омический контакт характеризуется удельным сопротивлением, значение которого определяется через полное сопротивление. В контактах металл-полупроводник с низким уровнем легирования $N_D \leq 10^{17}$ см$^{-3}$ преобладает термоэлектронная компонента, а высоким уровнем легирования $N_D \geq 10^{19}$ см$^{-3}$ – туннельная компонента тока.

Для получения омического контакта нами использовались два метода: в первом случае пленки CdS предварительно имплантировались ионами Ba^+ с дозой насыщения, а во втором случае бомбардировались ионами Ar^+ с дозой D ≈ $2\cdot10^{17}$ см$^{-2}$. При имплантации ионов Ba^+ в CdS с E_0 = 1 кэВ высокой дозой (D ≈ $D_н$ ≈ $8\cdot10^{16}$ см$^{-2}$) поверхностные слои с толщиной 40-50 Å обогащались атомами Cd+Me, т.е. происходила металлизация поверхности. После напыления на поверхность ионно-имплантированного образца Ni получили надежный омический контакт. Толщина поверхностного слоя (глубина проникновения Ni) не превышала 50-70 Å (рис. 1). Однако после прогрева ионно-имплантированного CdS до T ≈ 900 K на поверхности образовалась монокристаллическая пленка $Cd_{0.6}Ba_{0.4}S$ (рис. 1). ρ_c этой системы была высокая и составляла ≥ 100 Ом·см и после напыления Ni образовался переходной слой с толщиной ~ 400-500 Å, т.е. этот метод не дал необходимого эффекта.

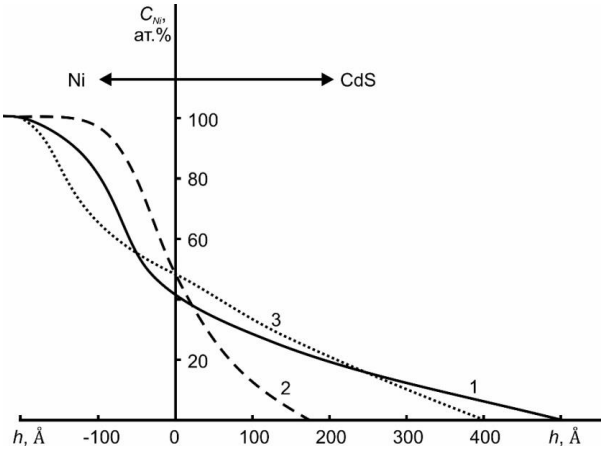


Рис. 1. Профили распределения Ni по глубине h: 1 – CdS (111); 2 – CdS, имплантированный ионами Ba^+ с E_0 = 1 кэВ, 3 – после прогрева при T = 800 K ионно-имплантированного CdS в течении 30 мин. Толщина пленки Ni составляла ~ 500 Å

Во втором случае мы использовали метод бомбардировки CdS ионами Ar^+. Наиболее оптимальным был следующий режим: угол падения ионов Ar^+ на поверхность ~ 40-45°, энергия ионов E_0=3 кэВ, доза ионов D=$2\cdot10^{17}$ см$^{-2}$. После бомбардировки поверхность с толщиной 40-50 Å покрывалась атомами Cd (80-90 ат.%). После прогрева при T = 800 K происходила полная кристаллизация разупорядоченных слоев CdS, а поверхностная концентрация Cd составляла ~ 70-75 ат.%, а S – 25-30 ат.% (рис. 2). Удельное

сопротивление этих слоев было ~ 10^{-3} Ом·см.

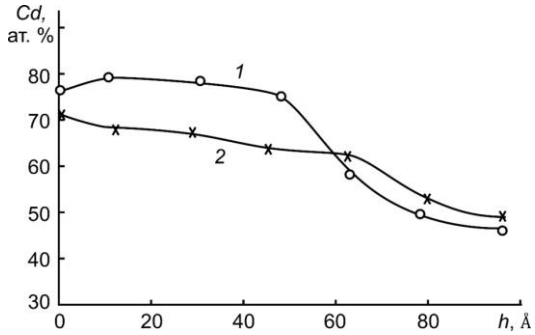


Рис. 2. Зависимость концентрации Cd от глубины для пленки CdS, бомбардированного ионами Ar^+ с E_0=3 кэВ при D=$2\cdot10^{17}$ $см^{-2}$ под углом к поверхности α=40-45°. 1 – после ионной бомбардировки; 2 – после прогрева при T=800 K в течение t=40 мин

Наличие большого количество Cd обеспечивало хорошую адгезию Ni и формированию хорошего омического контакта с малой толщиной переходного слоя (80-70 Å).

Заключение

Таким образом, предварительная бомбардировка CdS ионами Ar^+ позволяет получить ультратонкие контакты на его поверхности.

Библиографические ссылки

1. Хрипунов Г.С., Копач В.Р., Мериуц А.В., Кириченко Р.В., Дейнеко Н.В. *ФТП* 2011; 45(1): 1564.
2. Murali K.R., Matheline M., John R., *Chalcogenide Lett* 2009; 6(9): 483.
3. Vashchenko A.A., Lebedev V.S., Vitukhnovskii A.G., Vasiliev R.B., Samatov I.G. *JETP Lett* 2012; 96: 113.
4. Dang C., Lee J., Breen C., Steckel J.S., Coe-Sullivan S., Nurmikko A. *Nature Nanotechnology* 2012; (7): 335.
5. Беляев А.П., Рубец В.П., Антипов В.В. *ФТП* 2005; 39(2): 204-206.
6. Мирсагатов Ш.А., Сапаев И.Б. *ФТП* 2014; 48(10): 1398-1404.
7. Свит К.А., Протасов Д.Ю., Свешникова Л.Л., Шестаков А.К., Тийс С.А., Журавлев К.С. *ФТП* 2014; 48(9): 1237-1241.
8. Редько Р.А., Будзуляк С.И., Корбутяк Д.В., Лоцько А.П., Вахняк Н.Д., Демчина Л.А., Калитчук С.М., Конаеова Р.В., Миленин В.В., Быков Ю.В., Егоров С.В., Еремеева А.Г. *ФТП* 2015; 49(7): 916-919.
9. Роках А.Г., Шишкин М.И., Аткин В.С. *ФТП* 2018; 52(8): 853-859.
10. Седракян Д.М., Петросян П.Г., Григорян Л.Н. *ЖТФ* 2015; 85(5): 94-99.
11. Умирзаков Б.Е., Содикжанов Ж.Ш., Ташмухамедова Д.А., Абдувайитов А.А., Раббимов Э.А. *Письма в ЖТФ* 2021; 47(12): 3-5.
12. Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Раббимов Э.А., Содикжанов Ж.Ш., Уроков А.Н., *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* 2019; (12): 76-80.
13. Abduvayitov A.A., Boltaev Kh.Kh., Rozikov G.A. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* 2022; 16(5): 860-863.
14. Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е., Мирджалилова М.А. *Изв. АН. Сер. Физ.* 2004; 68(3): 424-426.
15. Boltaev Kh.Kh., Tashmukhamedova D.A., Umirzakov B.E. *Journal of Surface Investigation* 2014; 8(2): 326-331.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМОВ В ПЛЕНКАХ SiO_2, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ In^+ И As^+

И.Е. Тысченко[1)], Ч. Сы[1), 2)], С.Г. Черкова[1)], В.П. Попов[1)]
[1)]*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова, пр. Лаврентьева 13, Новосибирск, Россия, tys@isp.nsc.ru; cherkova@isp.nsc.ru; popov@isp.nsc.ru*
[2)]*Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова 2, Новосибирск, Россия, amaoshihaomao@gmail.com*

Исследована фотолюминесценция при комнатной температуре пленок SiO_2, имплантированных ионами In^+ и As^+ в зависимости от параметров ионов, температуры последующего отжига и энергии возбуждающего излучения. Использовались ионы As^+ с энергией 40, 80 или 135 кэВ и ионы In^+ с энергией 50 кэВ, так что соотношение пробегов ионов R_p^{As}/R_p^{In} составляло 1, 2 или 3 соответственно. Последующий отжиг проводился при температуре 900-1100 °C в течение 30 мин в атмосфере N_2. Спектры фотолюминесценции возбуждались при комнатной температуре излучениями лазера с длиной волны λ_{ex} = 442 и 473 нм. В спектрах фотолюминесценции при возбуждении с λ_{ex} = 473 нм наблюдался пик 550 нм, энергетическое положение которого смещалось к 520-530 нм при λ_{ex} = 442 нм. Увеличение соотношения R_p^{As}/R_p^{In} сопровождалось уменьшением интенсивности фотолюминесценции, а также изменением соотношения интенсивности пиков в зависимости от температуры отжига. Наблюдаемый эффект объясняется влиянием размерного квантования на излучательную рекомбинацию электронов и дырок в нанокристаллах InAs.

Ключевые слова: ионная имплантация; SiO_2; InAs; нанокристаллы; фотолюминесценция; квантово-размерный эффект.

PHOTOLUMINESCENCE AND ATOM PROFILES IN THE In^+ AND As^+ CO-IMPLANTED SiO_2 FILMS

I.E. Tyschenko[1)], Zh. Si[1), 2)], S. Cherkova[1)], V.P. Popov[1)]
[1)]*A.V. Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, 13 Lavrentyev Ave., Novosibirsk, Russia, tys@isp.nsc.ru; cherkova@isp.nsc.ru; popov@isp.nsc.ru*
[2)]*Novosibirsk State University, 2 Pirogov Str., Novosibirsk, Russia, amaoshihaomao@gmail.com*

The room-temperature photoluminescence of the In^+ and As^+ ion-implanted SiO_2 films was studied as a function of the In^+ and As^+ ion energy, the annealing temperature and the photoluminescence excitation energy. As^+ ions with an energy of 40, 80 or 135 keV to the respective dose of 6×10^{15} cm^{-2}, 9×10^{15} cm^{-2} or 1×10^{16} cm^{-2} and In^+ ions with an energy of 50 keV to the dose of 4×10^{15} cm^{-2} were used. The ion implantation parameters produced Gauss-like *In* atom distribution with the peak concentrations ~1.5 at.% at a depth of about 32 nm below the top surface. The same atom concentration peaks were formed by As^+ ions at a depth of 32 nm, 56 nm and 90 nm, respectively. Thus, the ion range ratio (R_p^{As}/R_p^{In}) was about 1, 2 or 3, respectively. The subsequent annealing was carried out at a temperature of 900-1100 °C for 30 minutes in the N_2 atmosphere. The photoluminescence (PL) spectra were excited at room temperature by the laser excitation wavelength of λ_{ex} = 442 and 473 nm. The PL peak at 550 nm was detected in the emission spectra excited by λ_{ex} = 473 nm. As the excitation wavelength decreased to 442 nm, the PL peak position shifted to 520-530 nm. An increase in the R_p^{As}/R_p^{In} ratio was accompanied by a decrease in the PL intensity, as well as a change in the peak intensity ratio depending on the annealing temperature. The observed effect is explained by the effect of dimensional quantization on the radiative recombination of electrons and holes in InAs nanocrystals. In the frame of the effective mass model, the quantization energy values of about 2.12 eV and 1.90 eV, as well as the nanocrystal sizes of 1.6 and 1.8 nm, were estimated from the PL peaks.

Keywords: ion implantation; SiO_2; InAs; nanocrystals; photoluminescence; quantum-size effect.

Введение

Модифицирование свойств оксида кремния, одного из важнейших диэлектриков кремниевой электроники, привлекает все большее внимание исследователей с целью расширения области его при-

менения в фотовольтаике, а также для создания биосенсоров на основе ионно-чувствительных полевых транзисторов. Модифицирование свойств оксида кремния с помощью внедрения наночастиц с высокой диэлектрической проницаемостью рассматривается как один из путей расширения области его применения в электронике. В настоящей работе изучена фотолюминесценция (ФЛ) при комнатной температуре пленок SiO_2, имплантированных ионами As^+ и In^+, в условиях ионного синтеза нанокристаллов InAs.

Методика эксперимента

Пластина кремния, термически окисленная на толщину SiO_2 около 280 нм, была имплантирована ионами In^+ с энергией 50 кэВ дозой 4×10^{15} $см^{-2}$ и ионами As^+ с энергией 40, 80 или 135 кэВ соответствующими дозами 6×10^{15}, 9×10^{15} или 1×10^{16} $см^{-2}$. При использованных энергиях ионов соотношение средних проективных пробегов ионов As^+ и In^+ R_p^{As}/R_p^{In} составляло 1, 2 или 3 соответственно. Концентрация имплантированных атомов на глубине средних пробегов ионов была около ~1.5 - 2 ат.%. Последующий отжиг проводился в потоке паров N_2 при температуре 900-1100ºC в течение 30 мин. Перед отжигом слои SiO_2 были покрыты пленкой Si_3N_4. Спектры ФЛ возбуждались при комнатной температуре излучениями лазера с длиной волны 442 и 473 нм. Распределение атомов In и As до и после отжига исследовалось методом спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния (РОР). В качестве зондирующего пучка использовались ионы He^+ с энергией 1.7 МэВ в режиме максимального отклонения от направления каналирования («random»). Профили атомов индия и мышьяка рассчитывались из спектров РОР с помощью программы RUMP.

Результаты и их обсуждение

Исследование атомных профилей в зависимости от температуры отжига показало, что атомы мышьяка остаются практически неподвижными вплоть до температуры отжига 1000 ºC. Заметная диффузия As наблюдается лишь при температуре 1100 ºC.

Диффузия атомов In, наоборот, демонстрирует сильную зависимость как от температуры отжига, так и от наличия атомов As. На рис. 1 показаны профили атомов In в пленках SiO_2, имплантированных ионами As^+ с энергией 40 кэВ (рис. 1a), 80 кэВ (рис. 1b) и 135 кэВ (рис. 1c) до и после отжига при температурах 900 и 1100 ºC. Из рисунка видно, что после отжига при T=900 ºC атомы In диффундируют в глубь пленки SiO_2, независимо от пространственного распределения атомов As.

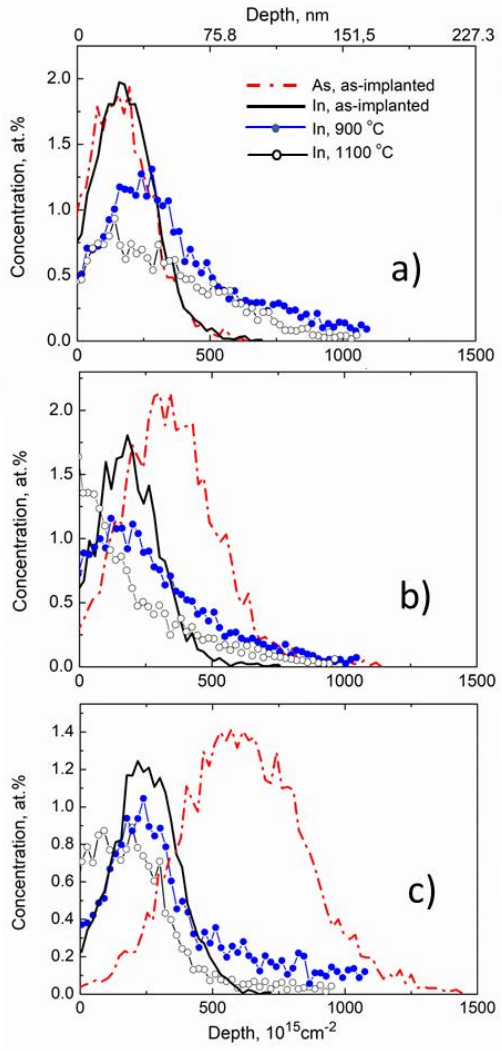


Рис. 1. Профили атомов As и In в пленках SiO_2, имплантированных ионами As^+ с энергией 40 кэВ (a), 80 кэВ (b) и 135 кэВ (c) до и после отжига при температурах 900 и 1100 ºC

Увеличение температуры отжига до 1100 ºС сопровождается смещением максимума распределения In к поверхности в том случае, когда максимум распределения атомов As находился глубже максимума распределения In. При этом наблюдалось уменьшение интегральной концентрации In, обусловленное его испарением из образца. В том случае, когда профили атомов In и As совпадали, заметного смещения атомов In к поверхности не наблюдалось, хотя небольшое уменьшение его интегральной концентрации также происходило.

На рис. 2 представлены спектры ФЛ пленок, имплантированных ионами As^+ с разными энергиями и ионами In^+ с энергией 50 кэВ, после отжига при температуре 900 ºС. Длина волны возбуждающего излучения составляла 473 нм (рис. 2a) и 442 нм (рис. 2b). Из рисунка видно, что увеличение расстояния между максимумами распределения атомов In и As сопровождается падением интенсивности ФЛ. При этом заметного смещения максимума ФЛ не наблюдается. Уменьшение длины волны возбуждающего излучения до 442 нм сопровождается, во-первых, голубым смещением максимума ФЛ, во-вторых, изменением соотношения интенсивности ФЛ для образцов, в которых соотношение R_p^{As}/R_p^{In} составляло 1 и 2. При этом для пленок, в которых средние проективные пробеги ионов In^+ и As^+ совпадали, голубое смещение максимума ФЛ больше, чем в случае пленок с разнесенными по глубине профилями индия и мышьяка. Этот эффект требует более глубокого изучения. Однако, в любом случае смещение максимума ФЛ указывает на прямую рекомбинацию электронов и дырок, квантово-ограниченных в нанокристаллах InAs, формирующихся в процессе отжига. Значения энергии квантования, оцененные из спектров ФЛ, составляют 1.90 и 2.12 эВ соответственно для длин волн возбуждения 473 и 442 нм. Эти значения соответствуют размерам нанокристаллов InAs 1.8 и 1.6 нм.

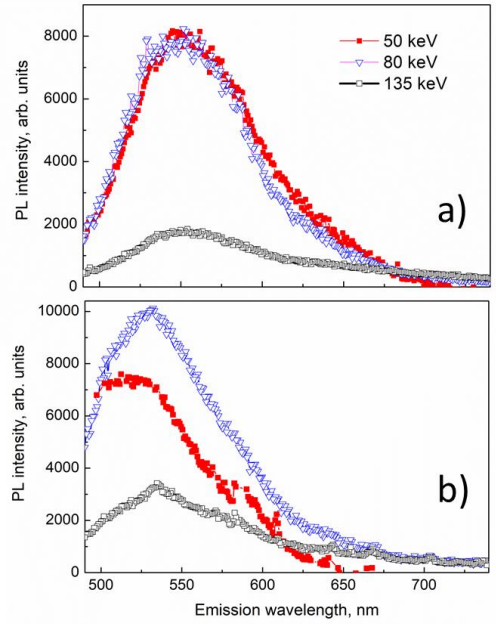


Рис. 2. Спектры ФЛ пленок SiO_2, имплантированных ионами As^+ с энергией 40, 80 и 135 кэВ после отжига при температуре 900 ºС. Длина волны возбуждения ФЛ (a) 473 нм и (b) 442 нм

Заключение

Исследованы профили атомов и ФЛ при комнатной температуре в пленках SiO_2, имплантированных ионами In^+ и As^+ в зависимости от температуры отжига. В экспериментах соотношение пробегов ионов As^+ и In^+ R_p^{As}/R_p^{In} изменялось от 1 до 3. При отжиге в интервале 900-1100 ºС распределение атомов In определялось пространственным распределением атомов As. В спектрах ФЛ наблюдалась полоса эмиссии с максимумом около 550 нм при возбуждении с длиной волны 473 нм. Интенсивность ФЛ после отжига при T = 900 ºС падала в 4 раза с увеличением R_p^{As}/R_p^{In} от 1 до 3. Уменьшение длины волны возбуждения ФЛ до 442 сопровождалось голубым смещением максимума ФЛ и изменением соотношения интенсивностей ФЛ для разных значений R_p^{As}/R_p^{In}. Природа наблюдаемой ФЛ объясняется прямой рекомбинацией электронов и дырок, локализованных в объеме нанокристаллов InAs с размерами 1.6-1.8 нм.

ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗ В СТРУКТУРАХ КРЕМНИЙ-НА-ИЗОЛЯТОРЕ, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ In^+ И Sb^+

И.Е. Тысченко[1)], Ж. Чжан[1), 2)], А.К. Гутаковский[1)],
В.И. Вдовин[1)], В.А. Володин[1), 2)], В.П. Попов[1)]
[1)]*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова,*
пр. Лаврентьеа 13, Новосибирск, Россия,
tys@isp.nsc.ru; cherkova@isp.nsc.ru; popov@isp.nsc.ru
[2)]*Новосибирский государственный университет,*
ул. Пирогова 2, Новосибирск, Россия, sangexiaoshagua@gmail.com

Изучено формирование новых фаз вблизи границ сращивания Si/SiO_2 структуры кремний-на-изоляторе со слоями Si и SiO_2, имплантированными соответственно ионами Sb^+ и In^+, в процессе высокотемпературного отжига при T = 1100 ºC длительностью 1-300 мин. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света обнаружено, что в имплантированных структурах на начальных стадиях отжига наблюдается рассеяние на частоте оптических фононов в Sb, In_2O_3 и InSb. Положения TO и LO мод в InSb смещены в высокочастотную область относительно их значений в объемном монокристалле. Увеличение длительности отжига сопровождается доминированием в спектрах рассеяния на частоте TO и LO фононов в InSb и низкочастотному смещению оптических мод к значениям в монокристалле InSb. Сделаны оценки деформаций In-Sb связей в синтезированной матрице InSb как функции длительности отжига. Установлено, что по мере роста длительности отжига деформации в синтезированном InSb уменьшаются до нуля. Полученные результаты объясняются особенностями эволюции нанокристаллов InSb на границе Si/SiO_2 в зависимости от времени отжига, установленными методом высокоразрешающей электронной микроскопии.

Ключевые слова: ионная имплантация; КНИ; InSb; нанокристаллы; Si/SiO_2; граница раздела.

PHASE FORMATION IN THE In^+ AND Sb^+ ION-IMPLANTED SILICON-ON-INSULATOR STRUCTURES

I.E. Tyschenko[1)], R. Zhang [1), 2)], A.K. Gutakovskii[1)], V.I. Vdovin[1)],
V.A. Volodin[1), 2)], V.P. Popov[1)]
[1)]*A.V. Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, 13 Lavrentyev Ave., Novosibirsk, Russia,*
tys@isp.nsc.ru, cherkova@isp.nsc.ru, popov@isp.nsc.ru
[2)]*Novosibirsk State University,*
2 Pirogov Str., Novosibirsk, Russia, sangexiaoshagua@gmail.com

The formation of new phases near the Si/SiO_2 bonding interface of a silicon-on-insulator structure with the Sb^+ and In^+ ion-implanted Si and SiO_2 layers, respectively, was investigated during the high-temperature annealing at T = 1100 ºC for 1-300 minutes. A thermally grown SiO_2 layer was implanted with In^+ ions at the energy of 100 keV to the dose of 8×10^{15} cm^{-2}. Sb^+ ions at the energy of 100 keV to the dose of 8×10^{15} cm^{-2} were implanted in the other Si wafer. Then, the implanted wafers were connected by the implanted surfaces, bonded and the 640 nm thick Sb^+ ion-implanted silicon layer was transferred to the In^+ ion implanted SiO_2. Raman spectroscopy and high-resolution electron microscopy were used to the investigation of the prepared samples. The Raman peaks corresponding to the TO and LO phonon modes in the monocrystalline Sb lattice, In_2O_3 matrix and monocrystalline InSb matrix were obtained after the annealing at 1100 ºC for 1-3 minutes. At that, the optical phonon frequencies were blue-shifted compared to their values in the bulk monocrystalline InSb matrix. As the annealing time increased, the Raman scattering at the optical phonon frequencies in the InSb dominated, as well as the TO and LO mode positions red-shifted. From the LO and TO peak frequency, the In-Sb bond deformation as a function of the annealing time was estimated. It was obtained, as the annealing duration increases, deformations in the synthesized InSb matrix decrease to zero. The obtained results are explained by the features of the InSb nanocrystal evolution at the Si/SiO_2 interface depending on the annealing time. These features were established by high-resolution electron microscopy.

Keywords: ion implantation; SOI; InSb; nanocrystals; Si/SiO_2; interface.

Введение

Создание гибридных интегральных схем, подразумевающее объединение различных функциональных элементов на одной кремниевой подложке, рассматривается как наиболее возможный вариант для увеличения быстродействия интегральных схем в рамках имеющейся кремниевой технологии. Реализация таких схем требует создания новых многофункциональных материалов, обладающих соответствующими электронными, фотонными и другими свойствами. В качестве таких материалов предлагаются низкоразмерные кристаллы соединений A_3B_5, внедренные в структуры на основе кремния. Ионно-лучевой синтез нанокристаллов соединений A_3B_5 в гетероструктурах на основе кремния рассматривается как перспективный метод, хорошо совместимый с имеющейся кремниевой технологией и позволяющий устранить проблемы, обусловленные большим рассогласованием решеток Si и большинства материалов A_3B_5.

В данной работе мы исследуем эволюцию свойств нанокристаллов InSb в процессе ионно-лучевого синтеза на границе раздела Si/SiO_2 структуры кремний-на-изоляторе (КНИ).

Методика эксперимента

Исходная и термически окисленная пластины кремния были имплантированы соответственно ионами Sb^+ и In^+ с энергией 100 кэВ дозой 8×10^{15} см$^{-2}$. Затем в первую пластину Si были имплантированы ионы H_2^+ с энергией 130 кэВ дозой 2.5×10^{16} см$^{-2}$. После этого по созданным имплантацией водорода внутренним ослабленным плоскостям осуществлялся перенос слоя кремния толщиной около 640 нм, имплантированного ионами Sb^+, на окисленную пластину Si, имплантированную ионами In^+. В результате была создана структура КНИ, в которой по обе стороны от границы сращивания Si/SiO_2 на расстоянии около 60 нм находились области с концентрацией атомов *Sb* и *In* ~4 ат.%. Последующий отжиг проводился в потоке паров N_2 при температуре 1100ºC в течение 1-300 минут. После отжига толщина верхнего слоя кремния доводилась до нескольких десятков нанометров путем химического травления в водном растворе аммиака при температуре 40 ºC. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) исследовались при комнатной температуре при возбуждении излучением Ar лазера с длиной волны 514.5 нм. Структурные свойства исследовались методом высокоразрешающей электронной микроскопии на поперечном срезе (ВРЭМ).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1а представлены спектры КРС имплантированных КНИ структур после отжига при T = 1100 ºC в течение 1 – 300 мин. Из рисунка видно, что в спектрах образцов, подвергшихся коротковременному отжигу в течение 1-3 минут, доминируют пики рассеяния на частотах 134 см$^{-1}$ и 152

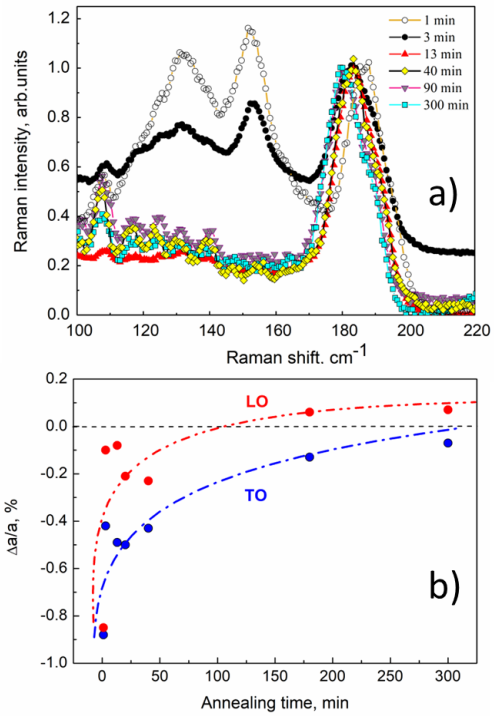


Рис. 1. (a) Спектры КРС имплантированных КНИ структур после отжига при T = 1100 ºC в течение 1 – 300 мин. (b) Деформации решетки в нанокристаллах InSb, соответствующие смещению линий TO и LO фононов в зависимости от температуры отжига при T = 1100 ºC

$см^{-1}$, которые соответствуют оптическим фононам в матрицах In_2O_3 и кристаллической Sb соответственно. Интенсивный широкий пик также наблюдается на частоте около 186 $см^{-1}$. В низкочастотной области пика на частоте около 190 $см^{-1}$ наблюдается ассиметричное плечо рассеяния. Увеличение времени отжига сопровождается исчезновением пиков рассеяния на оптических фононах в In_2O_3 и Sb, а также низкочастотным сдвигом мод оптических фононов в InSb. Разложение пиков КРС на составляющие TO и LO позволили оценить по положению соответствующих частот деформации In-Sb связей в нанокристаллах InSb при разных длительностях отжига (рис. 1b). Из Рис. 1b видно, что на начальных стадиях формирования In-Sb связи в нанокристаллах InSb сжаты, причем в поперечном направлении эти сжатия в ~2 раза больше, чем в продольном. По мере роста нанокристаллов, деформации исчезают.

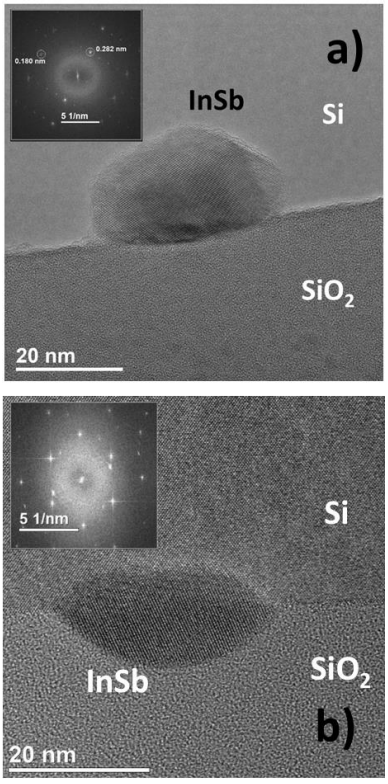


Рис. 2. ВРЭМ изображения нанокристалла InSb на границе раздела Si/SiO_2, формирующегося после отжига при температуре T = 1100 ºC в течение (a) 1 минуты и (b) 90 минут

Полученные методом КРС данные коррелируют с результатами ВРЭМ. На рис. 2 представлены ВРЭМ изображения нанокристаллов InSb на границе раздела Si/SiO_2, формирующихся после отжига при температуре T = 1100 ºC в течение 1 минуты и 90 минут. Из рисунка видно, что локализация нанокристалла в зависимости от длительности отжига существенно различается. При коротких временах отжига нанокристалл InSb практически полностью находится в матрице Si. При этом он имеет четкую огранку. Решетка нанокристалла ориентирована решеткой кремния. Это может быть причиной деформаций, наблюдаемых в спектрах КРС. После длительного отжига нанокристалл растет от границы раздела Si/SiO_2 в пленку SiO_2, где имеет каплевидную форму.

Заключение

Формирование нанокристаллов InSb вблизи границы раздела Si/SiO_2 происходило в процессе высокотемпературного отжига КНИ структур со слоями Si и SiO_2, имплантированными соответственно ионами Sb^+и In^+. Установлено, что на начальных стадиях отжига при T = 1100 ºC происходит синтез кристаллической Sb в кремнии, In_2O_3 в SiO_2 и рост нанокристаллов InSb в кремнии вблизи границы раздела Si/SiO_2. Решетка нанокристаллов InSb деформирована. По мере увеличения длительности отжига рост нанокристаллов InSb происходит преимущественно от границы раздела в пленку SiO_2. Доля фаз Sb и In_2O_3 уменьшается. Из смещения частоты оптических фононов оценены деформации в матрице InSb как функция времени отжига при T = 1100 ºC. Обнаружено, что величина деформаций, оцененных их продольной и поперечной мод оптических фононов отличается в 2 раза и уменьшается практически до нуля по мере роста времени отжига от 1 до 300 минут. Полученные результаты указывают на то, что деформации в нанокристаллах на начальной стадии роста не являются гидростатическими.

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ РАДИАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛМАЗОВ И ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

А.А. Хомич[1)], О.С. Кудрявцев[1), 2)], М.В. Козлова[1), 3)]
[1)]*Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, пл. Введенского 1, Фрязино 141190, Россия, antares-610@yandex.ru*
[2)]*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова 38, Москва 117942, Россия, leolegk@mail.ru*
[3)]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1, Москва 119991, Россия, marija-kozlova@yandex.ru*

В зависимости от степени радиационного повреждения и от температуры последующих высокотемпературных отжигов исследованы спектры комбинационного рассеяния света (КР) облученных быстрыми нейтронами или имплантированными ионами МэВ ионами радиационно-модифицированных природных и осажденных из газовой фазы (CVD) алмазов, а также химически очищенных детонационных наноалмазов. Показано, что в радиационно-поврежденных алмазах полоса «1640» состоит из нескольких пиков гауссовой формы, относительная интенсивность которых меняется как в зависимости от степени радиационного разупорядочения, так и от температуры последующего отжига. Обнаружено, что полоса «1640» в спектрах КР радиационно-поврежденных алмазов полностью отжигается при температурах выше 1000 °С, в то время как в детонационных наноалмазах отжиг до 1200 °С не оказывает существенного влияния на ее форму и интенсивность. Установлено, что спектральное положение полосы «1640» и ее интенсивность относительно бозонного пика может служить критерием критического радиационного повреждения алмаза.

Ключевые слова: алмаз; ионная имплантация; нейтроны; комбинационное рассеяние; дефекты.

RAMAN SPECTRA OF RADIATION-MODIFIED DIAMONDS AND DETONATION NANODIAMONDS

A.A. Khomich[1)], O.S. Kudryavtsev[1), 2)], M.V. Kozlova[1), 3)]
[1)]*Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS, 1 Vvedenskogo Sq., Fryazino 141190, Russia, antares-610@yandex.ru*
[2)]*Prokhorov Institute of General Physics RAS, 38 Vavilova Str., Moscow 117942, Russia, leolegk@mail.ru*
[3)]*Lomonosov Moscow State University, 1 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russia, marija-kozlova@yandex.ru*

Raman spectra of irradiated with fast neutrons or MeV ion-implanted radiation-damaged natural and CVD diamonds and of chemically purified detonation nanodiamonds were studied depending on the degree of radiation damage and on the temperature of subsequent high-temperature annealing's. The shape of the Raman spectra of the samples under study is determined by the effect of phonon confinement, which manifests itself in the form of an intense bosonic peak with a maximum near 400 cm^{-1} and a wide structural band up to 1300 cm^{-1}, which repeats the spectrum of the density of phonon states of diamond. It is shown that the "1640" band in radiation-damaged diamonds consists of at least six Gaussian peaks with maxima at 1610, 1626, 1639, 1660, 1667 and 1692 cm^{-1}, corresponding to the vibrations of various intrinsic radiation defects containing C=C bonds in their structure. The relative intensity of these peaks varies both depending on the degree of radiation damage and on the subsequent annealing temperature. It has been found that the "1640" band in the Raman spectra of radiation-damaged diamonds is completely annealed at temperatures above 1000°C and that the spectral position of the "1640" band and its intensity relative to the bosonic peak can serve as a criterion for critical radiation damage of a diamond. In the detonation nanodiamonds "1640" band is insensitive to annealing up to 1200°C and is due to the defects at the bulk of nanodiamonds.

Keywords: diamond; ion implantation; neutron irradiation; Raman spectra; defects; annealing.

Введение

Спектроскопия КР является эффективным методом исследования структуры и фононных мод различных материалов на основе углерода. В случае радиационно-поврежденных (РП) алмазов и наноразмерных алмазов детонационного синтеза (ДНА) форма спектров КР в их низкочастотной части определяется эффектом конфайнмента фононов, что проявляется в виде интенсивного бозонного пика с максимумом вблизи 400 $см^{-1}$ и широкой структурной полосой вплоть до 1300 $см^{-1}$, повторяющей спектр плотности фононных состояний алмаза [1]. В высокочастотной части спектров КР ДНА, а также РП алмазов обычно доминирует полоса с максимумом около 1640 $см^{-1}$, смещающаяся к меньшим частотам с ростом уровня радиационного повреждения (рис. 1). Полоса «1640» не может быть приписана какой-либо чистой форме sp^3-углерода и ее природа в спектрах РП и УДА алмазах до сих пор дискуссионная.

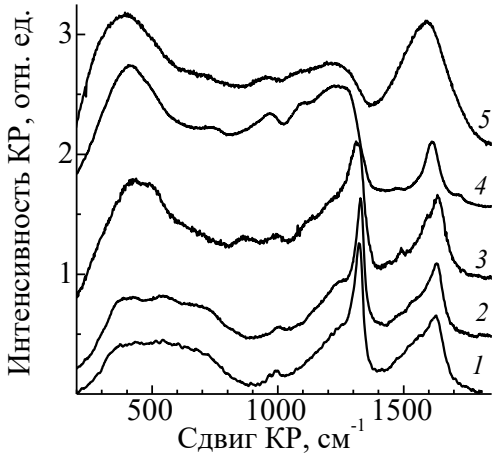


Рис. 1. Спектры КР ДНА со средним размером кристаллитов 6 нм до (1) и после (2) отжига при 450 °С, а также природных алмазов, имплантированного ионами Xe с энергией 130 МэВ (концентрация вакансий ~10^{23} $см^{-3}$) (3) и облученных нейтронами с Ф = 1×10^{20} $см^{-2}$ (4) и 3×10^{20} $см^{-2}$ (5)

В РП алмазах некоторые исследователи связывают полосу «1640» с колебаниями расщепленного междоузлия <100> [2] или с изолированной бивакансии [V−C=C−V] [3], а в ДНА еще и с различными поверхностными дефектами - чешуйки графита, фрагменты sp^2-цепи, пяти- или семичленные кольца [4] или суперпозиция sp^2-углеродной полосы при 1590 $см^{-1}$ с пиком гидроксильных групп при 1640 $см^{-1}$ [5]. Цель работы – установить вероятную природу полосы «1640» в спектрах КР алмазов детонационного синтеза и радиационно-поврежденных алмазов.

Материалы и методы исследования

Были исследованы три группы образцов: (i) осажденные в СВЧ плазме (CVD) и природные алмазы, облученные быстрыми нейтронами (флюенс нейтронов в диапазоне от 3×10^{18} до 3×10^{20} $см^{-2}$) при 325 ± 10 К; (ii) природные алмазы, имплантированные ионами гелия либо никеля; (iii) наноразмерные алмазы со средним размером кристаллов 6 нм, полученные детонационным методом из смеси тринитротолуол/гексоген и подвергнутые глубокой химической очистке от неупорядоченной углеродной sp^2-фазы. Спектры КР измеряли на рамановском спектрометре LABRAM HR, NanofinderHE с возбуждением на длине волны λ = 473 нм. Образцы отжигали в печи с графитовыми стенками в вакууме 10^{-5} Торр при температурах от 200 до 1600 °С в течение 60 минут при фиксированной температуре.

Результаты и их обсуждение

Характерные спектры КР радиационно-модифицированных алмазов и алмазов ДНА очень похожи по форме (рис. 1). Это обусловлено близкими величинами свободной длины пробега (когерентности) фононов, составляющей единицы нм.

В алмазах, облученных быстрыми нейтронами либо имплантированных MeV-ионами, при снижении уровня РП полоса «1640» распадается на несколько составляющих и практически полностью исчезает при температурах выше 1000 °С (рис. 2). В ДНА поведение этой полосы при отжигах заметно различается. Вакуумный нагрев до температуры 1200 °С с последующим отжигом при 450 °С на воздухе для удаления слоя sp^2-углерода,

образующегося на поверхности ДНА в процессе отжига, не приводит к заметным изменениям полосы «1640» относительно других компонентов спектра КР (рис. 3). Как было показано в [6], смещение максимума полосы на 1560 $см^{-1}$ или возрастание ее амплитуды до трехкратной по сравнению с бозонным пиком соответствует критическому уровню степени РП алмаза, когда в ходе отжигов происходит фазовый переход 1 рода «алмаз-графит».

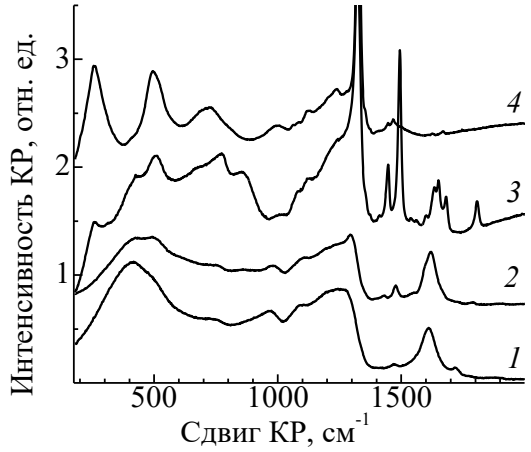


Рис. 2. Спектры КР порошка ДНА, отожженного при 450 °С (1), 900 °С (2), 1100 °С (3) и 1200 °С (4) с последующим отжигом на воздухе при 450 °С

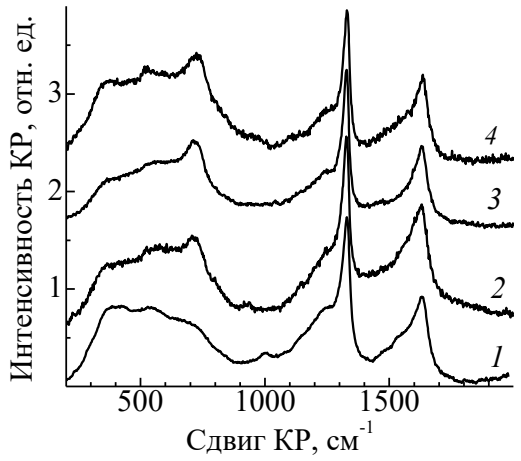


Рис. 3. Спектры КР CVD-алмаза, облученного нейтронами с $\Phi = 1\times10^{19}$ $см^{-2}$ до (1) и после отжигов при 470 °С (2), 870 °С (3) и 1175 °С (4)

Наблюдаемая неизменность формы полосы «1640» в ДНА после высокотемпературного прогрева в вакууме, при котором происходит графитизация поверхности кристаллита, позволяет утверждать, что в ДНА полоса «1640» обусловлена дефектами, формирующимися в объеме ДНА в процессе детонационного синтеза. Это хорошо согласуется со слабой зависимостью интенсивности и формы этой полосы от химической обработки [4] или окисления ДНА на воздухе (рис. 1, спектры 1 и 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 22-72-10108.

Заключение

Установлено, что в облученных быстрыми нейтронами либо ионно-имплантированных алмазах при умеренном уровне РП полоса «1640» в спектрах КР состоит не менее чем из шести пиков гауссовой формы с максимумами на 1610, 1626, 1639, 1660, 1667 и 1692 $см^{-1}$, соответствующим колебаниям различных собственных радиационных дефектов, содержащих в своей структуре C=C связи. В наноразмерных алмазах детонационного синтеза полоса «1640» не чувствительна к отжигам вплоть до 1200 ºС и обусловлена дефектами в объеме ДНА.

Библиографические ссылки

1.Khomich A.A., Khmelnitsky R.A., Khomich A.V. Probing the nanostructure of neutron-irradiated diamond using Raman spectroscopy. *Nanomaterials* 2019; 10(6): 1166.

2.Saada D., Adler J., Kalish, R. Transformation of diamond (sp^3) to graphite (sp^2) bonds by ion-impact. *International Journal of Modern Physics C* 1998; 9(01): 61-69.

3. Hyde-Volpe D., Slepetz B., Kertesz, M. The [V−C=C−V] Divacancy and the Interstitial Defect in Diamond: Vibrational Properties. *The Journal of Physical Chemistry C* 2010; 114(21): 9563-9567.

4. Mermoux M., Chang S., Girard H. A., Arnault J. C. Raman spectroscopy study of detonation nanodiamond. *Diamond and Related Materials* 2018; 87: 248-260.

5. Mochalin V., Osswald S., Gogotsi Y. Contribution of functional groups to the Raman spectrum of nanodiamond powders. *Chemistry of Materials* 2009; 21(2): 273-279.

6. Poklonski N.A., Khomich A.A., Svito I.A., Vyrko S.A., Poklonskaya O.N., Kovalev A.I., et al, Magnetic and optical properties of natural diamonds with subcritical radiation damage induced by fast neutrons. *Applied Sciences* 2023; 13(10): 6221.

МЕЖИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕРБИЯ В КУБИЧЕСКОМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ОКРУЖЕНИИ

Л.С. Хорошко[1), 2)], А.В. Баглов[1), 2)], О.В. Королик[1)]
[1)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, khoroshko@bsu.by, baglov@bsu.by, korolik@bsu.by*
[2)]*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки 6, Минск 220013, Беларусь*

Исследована фотолюминесценция ионов тербия в порошке титаната стронция, полученного золь-гель методом. Установлено, что при увеличении плотности мощности возбуждающего УФ-излучения (длина волны 355 нм) с 509 до 5092 мкВт/мкм^2 наблюдается обратная зависимость интенсивностей люминесценции: увеличение интенсивности для переходов с уровней $^5D_3$ и снижение интенсивности для переходов с уровней $^5D_4$ трёхвалентных ионов тербия, что может указывать на замещение процесса кросс-релаксации кооперативной даун-конверсией, а также на формирование двух центров люминесценции при нестехиометрическом замещении ионами Tb^{3+} ионов Sr^{2+} и Ti^{4+} в матрице титаната стронция. Полученные мощностные зависимости интенсивности люминесценции могут быть использованы как метод неразрушающего контроля люминофоров.

Ключевые слова: люминесценция; тербий; титанат стронция; УФ-излучение.

INTERIONIC TERBIUM INTERACTION IN A CUBIC CRYSTALLINE ENVIRONMENT

Liudmila Khoroshko[1), 2)], Aleksey Baglov[1), 2)], Olga Korolik[1)]
[1)]*Belarusian State University, 4, Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, khoroshko@bsu.by, baglov@bsu.by, korolik@bsu.by*
[2)]*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6 P. Browka Str., 220013 Minsk, Belarus*

$SrTiO_3$:Tb powder was synthesized by multi-stage annealing (up to 1000 °C) of xerogel obtained from sol based on titanium tetraisopropoxide, strontium acetate, and terbium oxide with the addition of acetic acid and ethylene glycol monomethyl ether. Room-temperature photoluminescence of Tb^{3+} ions under UV irradiation (355 nm) was registered. It was established that the intensity of $^5D_3$ state luminescence increases and the intensity of $^5D_4$ state luminescence decreases while excitation UV power density (wavelength 355 nm) runs high from 421 to 4210 μW/μm^2. This relationship indicates a possible realization of cooperative down-conversion process instead of cross-relaxation with increasing the power density of excitation irradiation. Likewise, it evidences to forming of two luminescence centers of terbium ions as consequence of the non-stochiometric substitution of Sr^{2+} and Ti^{4+} by the Tb^{3+} ions in the strontium titanate matrix. The obtained power dependences of the luminescence intensity could be used to analyze the concentration of the terbium dopant in perovskite systems and systems with gradient doping as a method for nondestructive testing of phosphors.

Keywords: luminescence; terbium; strontium titanate; UV radiation.

Введение

Развитие современных светоизлучающих материалов является перспективной темой в последние десятилетия. В качестве светоизлучающих материалов используются различные структуры: квантовые точки, наношнуры, тонкие пленки и т.д. [1, 2]. Помимо достаточно высокой эмиссии, основным требованием к таким устройствам является низкая стоимость и возможность крупномасштабного производства. Многообещающими материалами такого рода являются люминофоры, полученные золь-гель методом, легированные ионами лантаноидов [3]. Время жизни излучения лантаноида может быть модифи-

цировано путем оптимального выбора несущей матрицы, в которой минимизированы низкосимметричные состояния и частоты фононов матрицы (лигандов). Матрица с небольшим количеством дефектов оптимальна с точки зрения наблюдения эмиссии, пропорциональной как излучательным, так и безызлучательным уровням перехода [4]. В данной работе рассматриваются кооперативные процессы люминесценции при воздействии УФ-излучения переменной мощности, обусловленные межионным взаимодействием тербия в кубическом кристаллическом окружении титаната стронция, полученного золь-гель методом.

Материалы и методы исследования

Золь для получения порошка $SrTiO_3$:Tb готовили на основе тетраизопропоксида титана, ацетата стронция и оксида тербия с добавлением уксусной кислоты и монометилового эфира этиленгликоля, концентрация оксида тербия выбиралась не более 5 % по отношению к титанату стронция. Готовый золь выдерживали 48 ч, затем выпаривали на воздухе и полученный ксерогель отжигали со ступенчатым подъемом температуры до 1000 °C. Формирование фазы титаната стронция в такой системе подтверждается результатами рентгеновского дифракционного анализа [5].

Люминесцентные свойства порошка исследовали при комнатной температуре с помощью конфокального спектрометра Nanofinder High End (LOTIS TII, Беларусь – Япония). Излучение лазера фокусировали на поверхности образца объективом с увеличением ×20 (числовая апертура 0.4), что определяло размер области возбуждения 1 мкм в диаметре. Для возбуждения сигнала использовали твердотельный лазер (длина волны 355 нм, плотность мощности варьировали с 509 до 5092 мкВт/мкм^2). Время накопления сигнала составляло 10 с. В качестве фотоприемника использовали охлаждаемую кремниевую CCD-матрицу.

Результаты и их обсуждение

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) порошка титаната стронция, легированного тербием, при различной мощности возбуждающего излучения представлены на рис. 1. Во всех спектрах наблюдаются максимумы, характерные для ФЛ трехвалентных ионов тербия. Повышение плотности мощности возбуждающего излучения с 509 до 5092 мкВт/мкм^2 позволяет наряду с люминесценцией, соответствующей переходам $^5D_4 \rightarrow {}^7F_n$, n = 3, 4, 5, 6, также регистрировать возбуждение люминесценции с максимумами в области 380-450 нм, соответствующими оптическим переходам $^5D_3 \rightarrow {}^7F_n$, n = 4, 5, 6 ионов Tb^{3+}, что наряду с общим увеличением интенсивности ФЛ свидетельствует об эффективном перераспределении возбуждения при межионном взаимодействии тербия в перовскитной матрице титаната стронция.

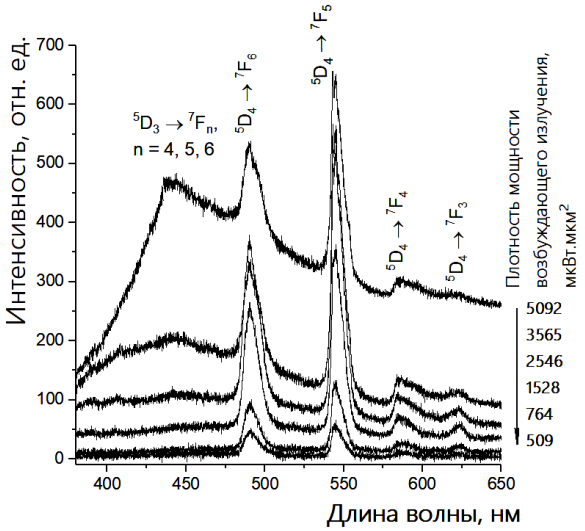


Рис. 1. Люминесценция порошка $SrTiO_3$:Tb при различной плотности мощности возбуждающего УФ-излучения (λ = 355 нм)

Необходимо отметить, что на интенсивность ФЛ ионов тербия в кристаллической матрице могут влиять различные типы межионного взаимодейсвтия. Реализация процесса кросс-релаксации выражается в уменьшении интенсивности синей ФЛ за счет переходов с уровня и $^5D_3$ ($^5G_6$) и росте интенсивности зеленой люминесценции, то есть

безызлучательным переходам носителей с уровня $^5D_3$ ($^5G_6$) на уровень $^5D_4$. Также типичной является реализация прямого переноса энергии, даун-конверсии, а при повышении концентрации Tb возможно также наблюдение ап-конверсии [4, 6]. При повышении плотности мощности излучения возбуждения общая интенсивность ФЛ возрастает, однако, соотношение интенсивностей, обусловленных переходами с уровней $^5D_3$ и $^5D_4$ представляет определенный интерес (рис. 2).

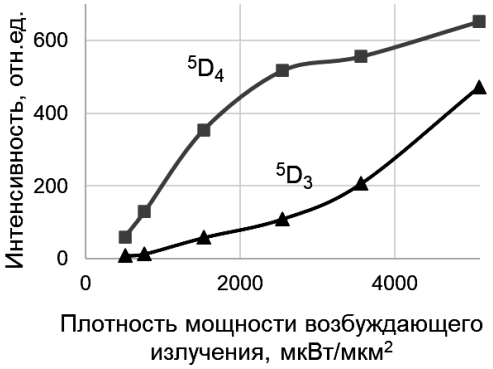


Рис. 2. Зависимости интенсивности люминесценции для переходов $^5D_3 \rightarrow {}^7F_{(4,5,6)}$ и $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ иона Tb^{3+} в матрице титаната стронция от плотности мощности возбуждающего излучения (λ = 355 нм)

Обратная зависимость интенсивностей люминесценции для переходов с уровней $^5D_3$ и $^5D_4$ трёхвалентных ионов тербия при увеличении плотности мощности возбуждающего излучения может указывать на замещение процесса кросс-релаксации кооперативной даун-конверсией, а также на формирование двух центров люминесценции при нестехиометрическом замещении ионами Tb^{3+} ионов Sr^{2+} и Ti^{4+} в матрице титаната стронция.

Заключение

Увеличение плотности мощности излучения возбуждения (355 нм) приводит к росту интенсивности ФЛ в области 380-450 нм, обусловленной оптическими переходами $^5D_3 \rightarrow {}^7F_n$ (n = 4, 5, 6) с одновременным снижением интенсивности люминесценции соответствующей переходам $^5D_4 \rightarrow {}^7F_n$ (n = 3, 4, 5, 6) трёхвалентных ионов тербия, инкорпорированных в перовскитную матрицу титаната стронция. Полученные мощностные зависимости интенсивности ФЛ позволяют анализировать концентрацию легирующей примеси тербия в перовскитных системах, а также системах с градиентным легированием и могут быть использованы как метод неразрушающего контроля люминофоров.

Библиографические ссылки

1. Bimberg D., Pohl U. Quantum dots: promises and accomplishments. *Materials Today* 2011; 14: 388-397.
2. Petrovykh K.A., Kortov V.S., Rempel' A.A., Pustovarov V.A., Gaponenko N.V., Rudenko M.V., Khoroshko L.S., Voznesenskii S.S., Sergeev A.A. Photoluminescence of the nanosized xerogel Zn_2SiO_4:Mn^{2+} in pores of anodic alumina. *Physics of The Solid State* 2016; 58(10): 2062-2067.
3. Хорошко Л.С., Руденко М.В., Кривошеев А.В., Мелединa М.В., Гапоненко Н.В., Райченок Т.Ф., Тихомиров С.А. Золь-гель синтез и люминесценция пленочных структур, содержащих иттрий-алюминиевый гранат, легированный тербием. *Доклады БГУИР* 2017; 104(2): 58-62.
4. Хорошко Л.С. Структурные, электронные и люминесцентные свойства легированных лантаноидами алюмоиттриевых композитов, получаемых золь-гель методом. Минск: Бестпринт; 2021. 128 с.
5. Хорошко Л.С., Гапоненко Н.В., Тумилович М.В., Кравцов А.Г. Наноструктурированные порошки, получаемые золь-гель методом, и комбинированные люминесцентные покрытия на их основе. В кн.: Материалы 14-й Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка». (9-11 сентября 2020 года), г. Минск. Минск: Бел. Навука; 2020. С. 437-439.
6. Sontakke A.D., Biswas K., Annapurna K. Concentration-dependent luminescence of Tb^{3+} ions in high calcium aluminosilicate glasses. *Journal of Luminescence* 2009; 129(11): 1347-1355.

ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА АПУ/TiN ПОКРЫТИЙ НА ТВЕРДОМ СПЛАВЕ

В.В. Чаевский[1)], В.В. Жилинский[1)], В.П. Казаченко[2)]
[1)]*Белорусский государственный технологический университет,*
ул. Свердлова 13а, Минск 220006, Беларусь, chayeuski@belstu.by, zhilinski@yandex.ru
[2)]*Государственное предприятие «Научно-технологический парк БНТУ "Политехник",*
ул. Сурганова 37/1, Минск 220013, Беларусь, kazachenko@park.bntu.by

В данной работе двухслойные покрытия из алмазоподобного углерода и нитрида титана (АПУ/TiN) были получены на фрезерных дереворежущих ножах из твердого сплава карбида вольфрама (WC – 3 мас.% Co) методом катодного вакуумно-дугового осаждения из паровой фазы (КИБ) и импульсным методом КИБ с графитовым катодом для осаждения слоев TiN и углерода, соответственно. С помощью методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), рентгеноструктурного анализа (РСА) и метода микроиндентирования были изучены структурно-механические свойства полученных покрытий, такие как, микроструктура, элементный, фазовый состав и микротвердость. АПУ/TiN покрытия состоят из двух отдельных слоев АПУ (верхний) и TiN (нижний). Верхний АПУ слой не смешивался с нижним TiN слоем. Измеренная толщина верхнего АПУ слоя составила ~198 нм, а толщина TiN слоя – ~2.39-2.75 мкм, при общей толщине покрытия ~2.59-2.95 мкм. Полученные покрытия характеризовались отдельными фазами γ-TiN, α-Ti, графита и синтетического алмаза. Показано, что АПУ/TiN покрытия обладают высокой твердостью 38.7-40.4 ГПа, что позволяет увеличить срок службы дереворежущего инструмента.

***Ключевые слова*:** алмазоподобное углеродное покрытие; нитрид титана; карбид вольфрама.

FORMATION AND PROPERTIES OF DLC/TiN COATINGS ON HARD ALLOY

Vadzim Chayeuski[1)], Valery Zhylinski[1)], Victor Kazachenko[2)]
[1)]*Belarusian State Technology University,*
13a Sverdlova Str., 220006 Minsk, Belarus, chayeuski@belstu.by, zhilinski@yandex.ru
[2)]*Science and Technology Park of BNTU "Polytechnic",*
37/1 Surganova Str., 220013 Minsk, Belarus, kazachenko@park.bntu.by

In this work, the diamond-like carbon and titanium nitride (DLC/TiN) two-layer coatings were prepared on mill wood-cutter knives made from a cemented tungsten carbide (WC – 3 wt.% Co) using the cathodic vacuum arc physical vapor deposition (Arc-PVD) method and pulsed Arc-PVD method with a graphite cathode for the deposition of TiN and carbon layers, respectively. The structural and mechanical properties of the prepared coatings were studied, and different techniques, such as scanning electron microscope (SEM), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRD), and microindentation technique investigated their microstructure, elemental and phases composition. The DLC/TiN coatings consist of two distinct layers of DLC (top) and TiN (bottom). The top layer of DLC has not been mixed with the bottom layer of TiN. The thickness of the top DLC layer was measured to be approximately 198 nm, while that of the TiN layer was measured to be around 2.39-2.75 μm, with a total coating thickness of roughly 2.59-2.95 μm. The prepared coatings were characterized by the distinct phases of c-TiN, α-Ti, graphite, and synthetic diamond. It had been demonstrated that the DLC/TiN coatings had a high hardness of 38.7-40.4 GPa, which can help to extend the wood-cutting tools' life.

***Keywords*:** diamond-like carbon coating; titanium nitride; tungsten carbide.

Введение

Деревообрабатывающие инструменты страдают от проблем сильного трения, огромного теплового удара и высокотемпературного окисления в зоне резания в процессе работы [1]. Дубильные вещества и клей в деревянных изделиях легко вызывают коррозию твердосплавных режущих инструментов [2]. Таким образом, все это сокращает срок службы режущих инструмен-

тов. В связи с этим разработка новых концепций и прогрессивных технологий получения покрытий для режущих инструментов является одним из основных направлений по повышению их эксплуатационных свойств. В последние годы активно ведутся исследования покрытий с нанометрической структурой, многослойных композитных и градиентных, а также многокомпонентных покрытий [3, 4]. Разработанные покрытия обеспечивают стойкость инструмента, которая в среднем на 50 % больше, чем стойкость инструмента с однослойными покрытиями при фрезеровании стали. Исследования многослойных покрытий, синтезированных комбинированным методом гальванической обработки и конденсации с ионно-плазменной бомбардировкой (КИБ), показали, что пленки обладают высокими физико-механическими свойствами, а наличие наноалмазов детонационного синтеза (ДНА) в составе покрытий улучшает их характеристики [5]. Доказано, что обработка твердосплавных (WC – 4 мас.% Co) ножей комбинированным методом обеспечивает увеличение стойкости режущих инструментов с покрытиями ZrC/Ni-ДНА и Cr-ДНА/Mo–N в 1,5–1,6 раза и в 1,8–2,0 раза соответственно по сравнению с инструментами без покрытий при фрезеровании ламинированных древесностружечных плит.

В настоящее время алмазоподобные углеродные (АПУ) покрытия являются одними из наиболее применяемых для достижения низкого износа и трения. Кроме того, высокая химическая стойкость АПУ покрытий делает их привлекательными в качестве защитных [6, 7]. АПУ покрытия использовались также для повышения прочности керамических инструментов [8]. Однако до сих пор не сообщалось о АПУ покрытиях на подложке из твердого сплава WC–Co для резки древесины. В связи с этим целью данной работы было сформировать АПУ/TiN покрытия на ножах дереворежущего инструмента из твердого сплава WC–Co и исследовать их структуру, элементный состав и физико-механические свойства.

Методика эксперимента

В качестве подложек использовались ножи фирмы Leitz (Германия). Предыдущие исследования показали, что эти ножи были изготовлены из твердого сплава (WC – 3 вес.% Co) [5]. Процесс нанесения покрытия осуществлялся на специальной установке ВП-02 (ГП «Научно-технологический парк БНТУ «Политехник», г. Минск) [9] методом КИБ для формирования TiN покрытий в атмосфере азота по стандартной методике [5]. Затем на TiN покрытия из плазмы импульсного катодо-дугового разряда с графитовым катодом в вакууме осаждались пленки АПУ с частотой импульсов разряда 3 Гц и скорость осаждения 15 нм/мин [9]. Время нанесения АПУ покрытия составляло 45 мин.

Фазовый состав полученных соединений исследовался методом рентгеноструктурного анализа (РСА) при помощи дифрактометра Ultima IV (Rugaku) в Cu-K_α излучении. Фрактографические исследования образцов проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа Hitachi S-4800, который применялся для определения элементного состава образцов методами СЭМ и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Твердость покрытий измеряли на микротвердомере AFFRI-MVDM8 (Италия) с алмазным индентором Vickers. Измерения проводились под нагрузкой 0.5-3.0 Н с точностью ±15 HV.

Результаты и их обсуждение

РСА образцов с покрытием показывает (рис. 1), что наиболее интенсивные дифракционные пики соответствуют фазе γ-TiN. Образец содержит незначительное количество фазы α-Ti, которая может принадлежать следам микрочастиц титана на поверхности покрытия. Кроме того, обнаружена фаза WC подложки.

На дифрактограмме присутствуют пики, соответствующие кристаллографическим плоскостям (111), (220) и (311) синтетического алмаза [10]. Положения ре-

флексов также указывают на наличие графитовой фазы, существование которой объясняется искаженной структурой синтезированных алмазов, характеризующейся окруженной неупорядоченными (аморфными) графитовыми оболочками атомов углерода [11].

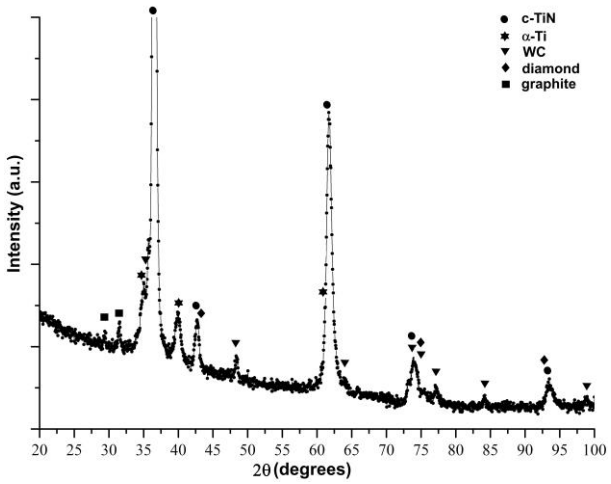


Рис. 1. Рентгенограмма АПУ/TiN покрытия

АПУ/TiN покрытие имеет двухслойную структуру и состоит из двух отдельных фаз (рис. 2а), соответствующих верхнему слою на основе углерода (рис. 2б) и нижнему слою TiN (рис. 2б, в, г). Основа из карбида вольфрама (WC–Co) также показана на рис. 2. TiN покрытие не смешивается с верхней пленкой на основе углерода и подложкой. На верхней поверхности тонкий слой углерода толщиной ~198 нм покрывает TiN слой и повторяет его рельеф. На рис. 2а показано, что TiN пленка имеет плотную и однородную микроструктуру со столбчатыми характеристиками роста, и эта пленка демонстрирует хорошо закрепленную поверхность раздела на карбидной подложке. Такая структура характерна для покрытий, полученных методом КИБ [3-5]. Однако толщина нанесенного TiN покрытия неравномерна (рис. 2а) и составляет около 2,39–2,75 мкм, а общая толщина сформированного покрытия варьируется от 2,59 до 2,95 мкм.

Для АПУ/TiN и TiN покрытий наибольшее значение микротвердости составило 40.4 и 35.6 ГПа, соответственно. Микротвердость TiN слоя и АПУ/TiN покрытия превышают микротвердость подложки из сплава карбида вольфрама (23.5-25.4 ГПа).

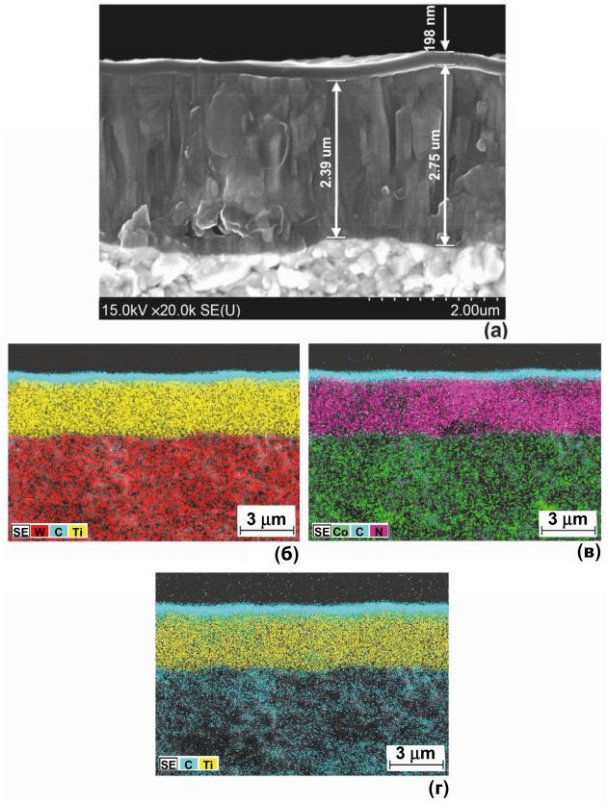


Рис. 2. Микроструктура перечного излома образца: а – СЭМ-снимок WC–Co основы с АПУ/TiN покрытием; РСМА в характеристическом рентгеновском излучении: б –Ti, C, W; в – Co, C, N; г – Ti, C

Кроме того, значение микротвердости АПУ/TiN покрытия в 1.2-1.4 раза и в 1.6 раза выше, чем у TiN слоя и подложки, соответственно. Значения микротвердости, полученные для АПУ/TiN покрытия, выше, чем микротвердость АПУ-пленок W-C:H (15,20 ГПа) [12] и чистого АПУ покрытия (15,9 ГПа) [13], синтезированных на кремниевых пластинах из газа C_2H_2 методами магнетронного напыления и ионной имплантации, соответственно. АПУ пленка АПУ/TiN покрытия имеет высокую плотность, которая согласно исследованиям [6] улучшает ее механические свойства и, тем самым, способствует увеличению микротвердости АПУ/TiN покрытия.

Заключение

На ножах из твердого сплава WC-3 вес.

% Co дереворежущего инструмента сформированы с использованием метода КИБ и метода импульсной плазмы катодного разряда АПУ/TiN покрытия. Полученные покрытия состоят из двух отдельных слоев (верхнего – АПУ и нижнего – TiN), которые не перемешиваются друг с другом и с твердосплавной основой. При общей толщине покрытия ~2.59-2.95 мкм толщина АПУ слоя составила ~198 нм, а TiN слоя – ~2.39-2.75 мкм. Кроме того, TiN слой показал плотную и однородную микроструктуру со столбчатыми характеристиками роста и хорошо связанным интерфейсом с карбидной подложкой. АПУ/TiN покрытие характеризуется наличием отдельных фаз γ-TiN, α-Ti, графита и синтетического алмаза. АПУ/TiN покрытие показало высокую микротвердость 38.7-40.4 ГПа.

Библиографические ссылки*:*

1. Montenegro P., Gomes J., Rego R., Borille A. Potential of niobium carbide application as the hard phase in cutting tool substrate. *Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 2018; 70: 116-123.
2. Sommer F., Kern F., Gadow R. Injection molding of ceramic cutting tools for wood-based materials. *Journal of the European Ceramic Society* 2013; 33: 3115-3122.
3. Grigoriev S.N., Vereschaka A.A., Fyodorov S.V., Sitnikov N.N., Batako A.D. Comparative analysis of cutting properties and nature of wear of carbide cutting tools with multi-layered nano-structured and gradient coatings produced by using of various deposition methods. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 2017; 90: 3421-3435.
4. Vereschaka A.A., Vereschaka A.S., Bublikov J.I., Aksenenko A.Y., Sitnikov N.N. Study of properties of nanostructured multi-layer composite coatings of Ti-TiN-(TiCrAl)N and Zr-ZrN-(ZrNbCrAl)N. *Nano research* 2016; 40: 90-98.
5. Chayeuski V., Taleb A., Zhylinski V., Kuleshov A., Shtempliuk R. Preparation and Characterization of the Cr-Nanodiamonds/MoN Coatings with Performant Mechanical Properties. *Coatings* 2022; 12 (7): 1012.
6. Zou C.W., Wang H.J., Feng L., Xue S.W. Effects of Cr concentrations on the microstructure, hardness, and temperature-dependent tribological properties of Cr-DLC coatings. *Applied Surface Sciences* 2013; 286: 137-141.
7. Sun H., Yang L., Wu H., Zhao L. Effects of Element Doping on the Structure and Properties of Diamond-like Carbon Films: A Review. *Lubricants* 2023; 11 (4): 186.
8. Grigoriev S., Volosova M., Fyodorov S., Lyakhovetskiy M., Seleznev A. DLC-coating Application to Improve the Durability of Ceramic Tools. *Journal of Materials Engineering and Performance* 2019; 28: 4415-4426.
9. Kazachenko V., Dvorak A., Razanau I., Li H. Structure, chemical composition, mechanical properties of fluorinecontaining coatings based on diamond-like carbon. *Journal of Physics: Conference Series* 2018; 1121: 012016.
10. Shen X., Wang X., Sun F., Ding C. Sandblasting pretreatment for deposition of diamond films on WC-Co hard metal substrates. *Diamond and Related Materials* 2017; 73: 7-14.
11. Mykhaylyk O.O., Solonin Yu.M., Batchelder D., Brydson R. Transformation of nanodiamond into carbon onions: a comparative study by high-resolution transmission electron microscopy, electron energy-loss spectroscopy, X-ray diffraction, small-angle x-ray scattering and ultraviolet Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics* 2005; 97 (7): 074302.
12. Jun, Z.; Hui, Z.; Zhi-hua, W.; Rui-peng, S. Structure and mechanical properties of tungsten-containing hydrogenated diamond like carbon coatings for space applications. *Phys. Procedia* 2011; 18: 245-250.
13. Moolsradoo, N.; Watanabe, S. Influence of Elements on the Corrosion Resistance of DLC Films. *Advances in Materials Science and Engineering* 2017; 2017: 3571454.

СЕКЦИЯ 5
МЕТОДЫ, ОБОРУДОВАНИЕ, ПЛАЗМЕННЫЕ И РАДИАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

SECTION 5
METHODS, EQUIPMENT, PLASMA AND RADIATION TECHNOLOGIES

ADVANCE PARTICLE RADIOTHERAPY TECHNOLOGY – BNCT & PT FROM RAY SYSTEM CORPORATION

Long Gu[1)], Jinyang Li[1)], Xingkang Su[1), 2)]
[1)]*School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*
[2)]*Ray System Corporation, Jinjiang City ,362200*

Advanced particle radiotherapy represented by Proton Therapy and Boron Neutron Capture Therapy (BNCT) can achieve more accurate dose delivery, thereby killing tumor cells while protecting normal tissues to the maximum extent. They have broad prospects in modern tumor treatment technology. Continuous development and optimization of equipment at the technical level are the basic guarantee for improving clinical effects. This article briefly describes Boron Neutron Capture Therapy and Proton Therapy, some discussions are given on the challenges of these two type devices development. Combining future development needs, this article presented an overview of the boron neutron capture therapy device and the high-frequency linear proton therapy device developed by Ray System Corporation，which are expected to be used as effective tools for further development and improvement of advanced treatment technologies.

Keywords: Proton Therapy; Boron Neutron Capture Therapy; Advanced Particle Radiotherapy Technology.

Introduction

With the rapid development of modern medical technology, particle therapy has received increasing attention as a high-precision and efficient tumor treatment method. Traditional radiotherapy methods have played an important role in treatment, but their common problems such as uneven dose distribution, radiation damage to normal tissues, and recurrence after treatment have limited their clinical efficacy. Proton therapy and boron neutron capture therapy are advanced particle therapy techniques that extend the possibilities of tumor treatment by precisely controlling the energy and intensity of particles,as well as accurately pinpointing the tumor abnormalities.

Proton therapy uses proton beams to precisely control the release of therapy doses within tumor tissues and avoid or reduce the damage to surrounding normal tissues. Owing to the specific physical properties of protons, proton beams can effective release the maximum dose inside the tumor, and enhancing the treatment effect. Proton therapy has been widely used in various types of tumors such as head and neck, brain tumors, pediatric tumors, and tumors located in sensitive organs. Its efficacy has been confirmed in many clinical studies.

Boron Neutron Capture Therapy (BNCT) uses the interaction between neutrons and boron-10 to induce neutron capture reactions, releasing high linear energy transfer (LET) alpha particles and Li-7 ions for tumor destruction at the cellular scale. When there is a significant disparity in the concentration of boron-10 between normal tissue and tumor tissue, effective tumor cell destruction can be achieved under the tolerance capacity of normal tissue, thereby inhibiting tumor growth. BNCT holds unique advantages for infiltrative, diffuse, and inoperable tumors. Currently, boron neutron capture therapy is

still under development, but early studies have shown its effectiveness in melanoma, glioblastoma, and head and neck cancer.

This article will focus on two advanced particle therapy techniques: proton therapy and boron neutron capture therapy. We will introduce their basic principles, advantages, and indications, and explore their clinical applications in depth. In addition, we will also discuss the development trends and prospects of advanced particle therapy techniques, including technological improvements, research progress, and challenges. By gaining a deep understanding of the characteristics and advantages of proton therapy and boron neutron capture therapy, we can better understand the significance of these advanced particle therapy techniques for tumor treatment. Committed to advanced cancer treatment technology, Ray System Corporation has developed China's first AB-BNCT device with fully independent intellectual property rights and is conducting research and development on advanced proton therapy devices. This article will report some of our work.

Proton Therapy Technology

Proton therapy, as an advanced particle therapy technology, uses high-energy proton beams to precisely treat tumor lesions. Compared to traditional X-ray radiation therapy, proton therapy boasts many advantages, such as superior dose distribution and less radiation damage. At present, the advantages of proton therapy have been increasingly recognized within the industry, but in order to improve clinical outcomes, further work still needs to be conducted.

Basic principles of proton radiotherapy

Protons are positively charged particles, and their characteristics allow for controllable penetration depth within human tissues. Unlike X-rays, protons exhibit the Bragg peak effect, where the dose is lower at the leading edge of the proton beam and gradually increases upon penetration into the human tissue until it reaches a peak. Figure 1 illustrates the dose deposition behavior of protons and photons during their incidence on human tissues. This enables protons to release the maximum dose within tumor tissue, while causing minimal damage to surrounding normal tissue.

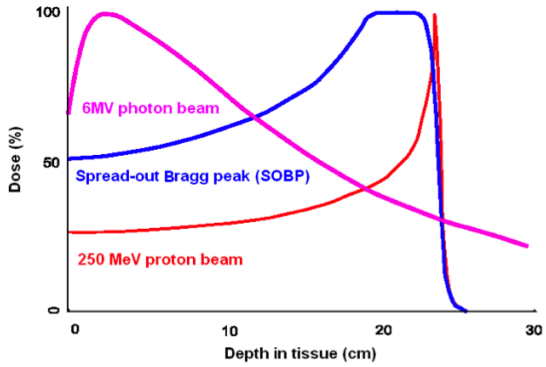


Fig. 1. Dose deposition behavior of protons and photons in tissue

Generally speaking, the proton beam produced by the accelerator is monoenergetic and needs to be broadened in the depth direction by means such as active energy adjustment, range modulation, ridge filter, etc., in order to construct a broadened Bragg peak (SOBP) that can cover the depth range of the tumor. The size of the beam produced by the accelerator is 3mm-5mm and needs to be broadened by means such as scattering or scanning. Then, through collimator or scanning path planning, the proton irradiation area is limited to the target treatment area.

Advantages of Proton Therapy in Cancer Treatment

Dose precision: The penetration depth and Bragg peak effect of proton beam allow proton therapy to deliver radiation dose more precisely to the tumor lesion, minimizing damage to surrounding normal tissues.

Reduced radiation damage: The proton beam has virtually no radiation damage when entering and leaving human tissue, reducing the risk of long-term side effects caused by treatment.

Broad indications: Proton therapy can be used for a variety of types of tumors, including head and neck, brain, bone marrow, lung, breast, and prostate.

Suitable for pediatric patients: As children's tissues are more sensitive to radiation, proton therapy is particularly important for the treatment of pediatric tumors.

Clinical Application and Efficacy Evaluation of Proton Therapy

Head and neck tumors: Proton therapy is widely used in head and neck tumors, such as nasopharyngeal carcinoma, laryngeal cancer, etc., can provide a higher local control rate and survival rate.

Pediatric tumors: Pediatric patients have a lower tolerance for radiation, so proton therapy is of great significance in pediatric tumors. For example, tumors like pediatric neuroblastoma and osteosarcoma, proton therapy has shown good treatment effects and side effect control.

Prostate cancer: Proton beam can better adjust the dose, reduce radiation damage to the normal tissues and organs around the prostate, thus showing significant advantages in the treatment of prostate cancer.

Treatment of distant metastases: Proton therapy can be used for the treatment of metastatic tumors, accurately targeting metastatic lesions, minimizing radiation damage to surrounding tissues. For those patients who cannot undergo surgery or traditional radiation therapy, proton therapy offers an effective choice.

Although proton therapy has advantages in reducing treatment-related side effects, it can still cause some side effects, such as fatigue, nausea, vomiting, skin reactions, etc. For different side effects, doctors will develop corresponding management strategies to minimize adverse reactions.

Current Challenges and Development Directions for Proton Therapy

Cost and accessibility of proton therapy facilities: The construction and operation costs of proton therapy equipment are high, limiting its promotion and popularization worldwide. Future developments include improving equipment technology and reducing costs to increase the accessibility of equipment.

Further clinical studies: Although many clinical studies have proven the advantages of proton therapy, more research is needed to clarify its best application in different tumor types and clinical situations. In addition, more research data is needed to support long-term follow-up and treatment effect evaluation.

Technical improvement: The continuous improvement and innovation of proton therapy equipment and technology is the key to the development of proton therapy. For example, the new generation of proton therapy equipment can more accurately control the energy and intensity of the proton beam, achieving a more accurate dose distribution.

In summary, as an advanced particle radiation therapy technology, proton therapy has obvious advantages and a wide range of clinical applications. With the continuous progress of technology and in-depth research, proton therapy is expected to play a more important role in cancer treatment, bringing better treatment effects and quality of life for patients. However, it is still necessary to solve the challenges of cost, accessibility, and technical improvement to ensure the continuous development and widespread application of proton therapy.

Boron Neutron Capture Therapy

BNCT is a radiotherapy technique predicated on the principle of neutron capture, which employs the nuclear reactions resulting from the excitation of the boron-10 isotope by neutrons to produce high-energy ionizing radiation to eliminate cancer cells. The succeeding discourse will delve into the fundamental principles, technical facilities, clinical applications, and efficacy evaluation related to Boron Neutron Capture Therapy.

Principles of Boron Neutron Capture Therapy

BNCT is relaying on the selective enrichment of the boron-10 isotope within tumorous tissues and the profound penetrative depth of neutron beams. During treatment, the

boron-10 isotope is introduced into cancer cells and then irradiated via an external apparatus that utilizes a neutron beam source. Neutron beams react with the boron-10 isotope through neutron capture, yielding alpha particles and boron-11 isotopes. These particles have a path length of merely 5-9 μm within the human body, enabling the eradication of cancer cells on a cellular scale.

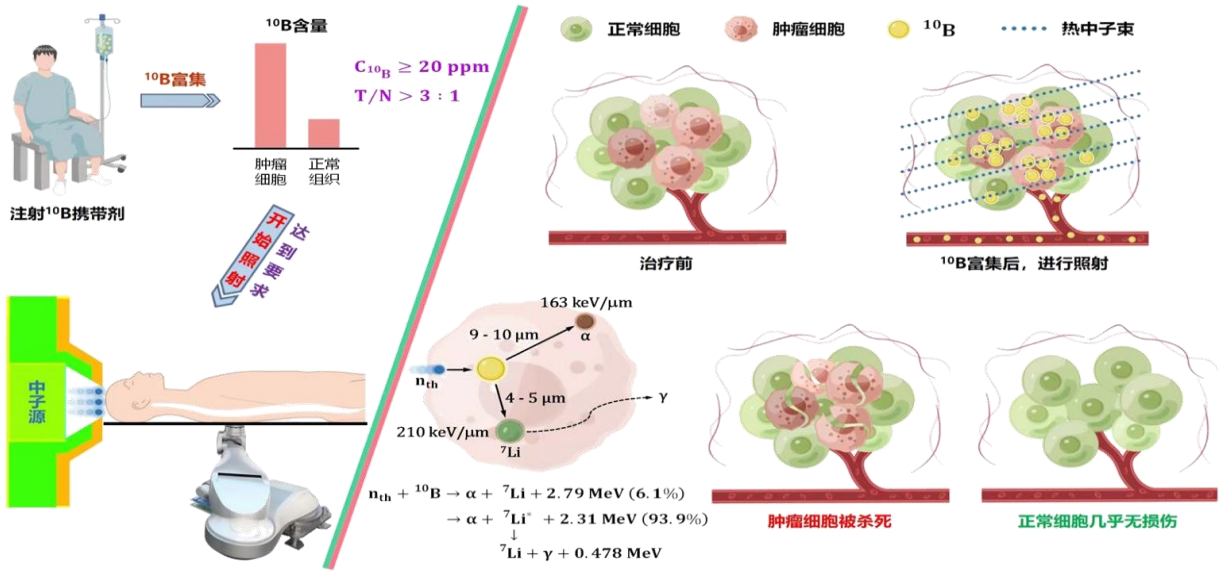


Fig. 2. Principles of BNCT

Facilities and Techniques for BNCT

Neutron Source: BNCT requires high-intensity neutron beams. For the treatment of surface conditions such as melanoma, thermal neutrons are needed, while for deeper tumors like head and neck cancer or gliomas, epithermal neutrons are necessary. Common sources of neutron beams include accelerators and nuclear reactors. However, due to the regulatory requirements for nuclear fuel, safety requirements for nuclear facilities, and public acceptance, reactor-based neutron sources are not feasible for widespread implementation in hospitals. In recent years, with the development of accelerator technology, neutron sources driven by medium and low energy high-current proton accelerators have become the preferred option for BNCT and have been quickly implemented in hospitals. Regarding the neutron generation method, two major reactions are primarily used: 1) one involves low-energy protons interacting with metallic lithium to generate neutrons, which requires high proton current. The low melting point of lithium is also a key issue in the production and use of target materials; 2) the other method involves mid-energy proton bombardment of Beryllium. The required proton energy for this reaction is 8-30 MeV, with relatively low current, but the induced neutron energy is higher, posing a potential threat from fast neutrons during treatment. Additionally, induced radioactivity produced during the transportation of high-energy protons is a key issue to consider during device operation and maintenance.

Boron isotope delivery: BNCT requires a specific boron targeting drug, the drug should accumulate in tumor cells at a level at least 3 times higher than in normal tissue, and the atomic concentration of B-10 in cancer cells needs to be above 20ug/g. For a long time, boron drugs have been a critical factor limiting the clinical efficacy of boron neutron technology. Currently, BSH and BPA have shown promising clinical results in BNCT. Their accumulation characteristics, pharmacokinetic behavior, and biocompatibility have been proven and are applied in current clinical treatment devices.

Clinical Application of Boron Neutron Capture Therapy

BNCT, considered the "fifth therapy" after surgery, traditional radiation therapy, chemotherapy, and immunotherapy, has significant clinical advantages for recurrent, infiltrative, and locally metastatic tumors. It has been clinically proven in thousands of cases worldwide that BNCT has notable and reliable therapeutic effects on various solid tumors such as recurrent head and neck cancer, malignant brain tumors, and melanoma. Although BNCT has demonstrated reliable therapeutic effects in some types of tumors, further clinical research and promotion are needed to validate its applications in a broader range of tumor treatments. Additionally, the appropriate selection of cases and formulation of treatment plans are key to ensuring the effectiveness of BNCT.

Head and neck cancer: A clinical trial targeting recurrent head and neck cancer demonstrated higher survival and control rates in patients treated with BNCT. In one study, 80% of patients survived within a year, and tumors in 50% of patients were controlled. Another study treated 51 patients with recurrent or inoperable head and neck cancer with BNCT, finding a disease control rate of 75%.

Malignant brain tumors: A clinical trial on malignant brain tumors found a significant improvement in survival rates among patients who underwent BNCT. Research results showed that the one-year survival rate for malignant brain tumor patients was 74%, and the three-year survival rate was 48%.

Melanoma: A clinical trial on melanoma observed the treatment results of 31 patients, finding that BNCT could effectively control the recurrence and progression of melanoma. In a 42-month follow-up, the conditions of the majority of patients were controlled.

Challenges and prospect for BNCT

As a radiotherapy technology based on the principle of neutron capture, BNCT has potential advantages and broad prospects for clinical application. With the further development of technical facilities and in-depth clinical research, BNCT is expected to play a more important role in tumor treatment and provide patients with better treatment options and outcomes. However, further researches are still needed to address issues related to technical facilities and costs, Boron-10 drugs and delivery methods, in-depth research on physics and biology models, clinical research, and standardization of treatments.

Advanced and reliable neutron production devices: The BNCT technology needs to use epithermal neutrons, and its flux level needs to reach above 10^9 n/cm^{2}s. Currently, accelerator-driven neutron sources are the preferred option. It is necessary to develop more advanced and stable neutron beam devices and equipment with the development of accelerator technology to ensure accurate neutron beam transmission and dose control, thereby achieving more precise treatment effects. Additionally, with technological progress and cost reduction, BNCT facilities will be easier to construct and operate, thereby achieving wider application in clinical practice.

Advanced boron drug development and drug delivery technology: As a binary targeting treatment method, the boron drugs and their delivery methods in BNCT are key to expanding the application of BNCT technology and improving treatment effects. It is necessary to develop targeted drugs corresponding to specific diseases to extend indications, ensure their pharmacological and toxicological satisfaction, improve the concentration of B-10 in tumor cells, increase the concentration ratio in normal and healthy tissues, and have good pharmacokinetic behavior combined with the human metabolic process.

In-depth research on physical and biological models: Unlike traditional photon radiotherapy and proton therapy, the physical and biological effects of BNCT still need to be continuously optimized. Physical research needs to solve problems like accurately monitoring boron concentration and boron

dose, reliable monitoring technology for neutron photon doses, and high-precision dosimetry measurement technology, as well as optimize treatment planning and dosimetric evaluation methods. Biological effects need to combine the specific distribution of boron drugs, and the characteristics of the treatment beam to obtain more accurate relative biological effectiveness (RBE) factors and combined biological effectiveness (CBE) factors. This will deepen the understanding of the mechanism of boron neutron capture in killing tumor cells, thereby guiding the choice and optimization of treatment methods.

Clinical studies and treatment optimization: Although some clinical studies have demonstrated the potential advantages of boron neutron capture therapy, more research is still needed in conjunction with the development of new boron drugs to further assess its effectiveness and safety in different types of tumors and clinical situations. At the same time, it is necessary to establish uniform treatment standards and guidelines to ensure the quality and safety of the treatment, and improve the reproducibility and comparability of the treatment effects.

Multidisciplinary cooperation and technical innovation: Boron Neutron Capture Therapy requires multidisciplinary cooperation, including collaboration among physicists, chemists, pharmacologists, radiation technicians, and doctors. Technical innovation and continuous improvement of equipment are also key to promoting the development of boron neutron capture therapy.

Advanced particle therapy equipment of Ray System Corporation

BNCT and Proton Therapy are internationally recognized high-end particle radiotherapy technologies, which have shown good clinical effects in the treatment of complex and difficult-to-cure cancers. A stable and reliable particle beam supply is the premise for BNCT and Proton Therapy to treat patients more efficiently and accurately. Ruisi, based on the technical accumulation of Lanzhou University and several units in China, has developed an accelerator-based boron neutron capture treatment device and proposed and is developing a proton therapy device based on a high-frequency linear accelerator. This section will provide a simple introduction to these two advanced particle therapy devices.

Boron Neutron Capture Therapy Device Based on RFQ

The boron neutron capture therapy device developed by Ray System Corporation uses a radio frequency quadrupole (RFQ)accelerator to provide a continuous wave proton with an energy of 2.6 MeV. The maximum proton output current can reach 30mA. The proton beam bombards lithium material to produce neutrons. The primary neutrons produced have energies in the range of tens of keV to 1 MeV. For final treatment use, further shaping and moderation are performed, and the main neutron beam energy is reduced to 0.5 eV-40 keV, which is guided out after further collimation. Design work and preliminary neutron experiments show that a proton current of 12mA can output a super-thermal neutron beam of 1×10^{9}n/cm^{2}s.

Figure 3 provides an overall layout of the device with two treatment terminals. The device can be divided into two parts: the neutron system and the treatment system.

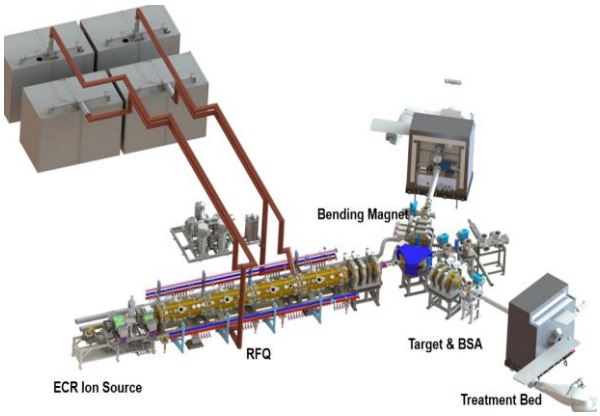


Fig. 3. Overall Schematic Diagram for BNCT

The neutron source subsystem includes ECR ion source, radio frequency quadrupole accelerator, beam transport line, magnets and vacuum system, efficient target chamber system, beam shaping assemblies, neutron

beam monitoring system, and their corresponding control systems. The treatment system includes the treatment planning system, treatment room monitoring equipment, and their corresponding control systems, etc. The neutron source system adopts the "high-current proton source +RFQ" structure, which consists of an electron cyclotron resonance type (ECR) ion source, low energy transmission line (LEBT), linear accelerator, medium energy transmission line (MEBT), and target station system. To realize the effective power output during the proton bombardment process, a rotating target structure is used. Calculations show that when the proton beam intensity is 15mA, the highest temperature of the lithium target can be controlled below 100℃, far below the melting point of lithium. At the same time, several special techniques were adopted in the target processing process to achieve long-term operation of the target, with a designed lifespan of 15.000 mAh.

The therapeutic subsystem uses a scheme coupled with the treatment planning system, image guidance system, and patient support system, composed of the treatment planning system, treatment control system, patient positioning and verification system, image guidance system, and beam blocker. This scheme can be used by the treatment planning system to calculate the distribution and concentration of drugs in the target area at different times based on measurement data, optimize the contributions of different parts under different boron drug concentrations within the same target area range, and give the dose isodistribution map and dose volume equivalent map under the specified boron concentration in the target area to optimize the irradiation scheme. The treatment control system further controls the patient positioning system and image guidance system to ensure the accuracy of the patient's position in the treatment room and the target area's position. The beam blocking system realizes two-way interlock through quick blocking of the proton beam and the addition of a neutron shutter at the end of the target chamber system. After the treatment is completed, the outlet will be closed to ensure that medical staff are free from mis-exposure and reduce the induced radioactive dose that the patient bears during transfer.

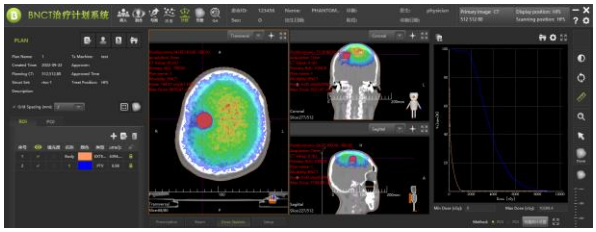


Fig. 4. Dose distribution and DVH calculated by the treatment planning system dose engine

The treatment planning system is the core part of BNCT treatment, and the success of the treatment is closely related to the accuracy of the dose algorithm in the treatment plan, the precision of the patient's target area delineation, and the accuracy of the target area dose calculation. Using a high-fidelity Monte Carlo computational engine, it can accurately describe the interaction process between photons and materials, and perform boron neutron-related dose calculations. The system can realize automatic delineation of the target area and manual delineation based on standard shapes, accurate conversion of plan position and dose delivery position. The external dose calculation engine supports specified model grid and grid merging, accurate output of dose cloud image and histogram, and treatment goal output based on the critical normal tissue tolerance dose. The treatment planning system is also equipped with a dose verification module to meet the experimental needs of verifying the planning system before clinical application.

The first equipment has been installed at Fujian Union Hospital, as shown in the layout of the device on site in Figure 5. Currently, it is in the commissioning phase. Preliminary experiments show that the super-thermal neutron flux per unit proton beam strength is 8.72×10^{9} n·cm^{-2}·s^{-1}/mA (Figure 6), i.e., under the condition of 12mA proton beam strength, the super-thermal neutron flux can output a

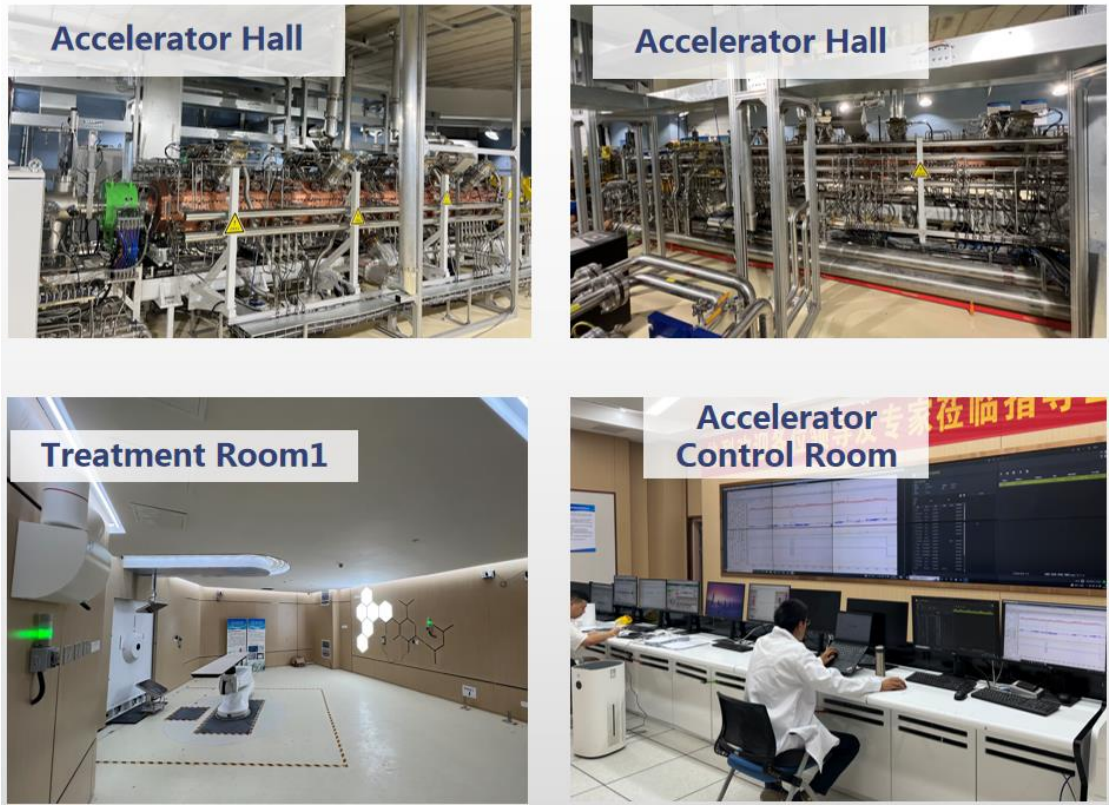


Fig. 5. BNCT device at Fujian Union Medical College Hospital

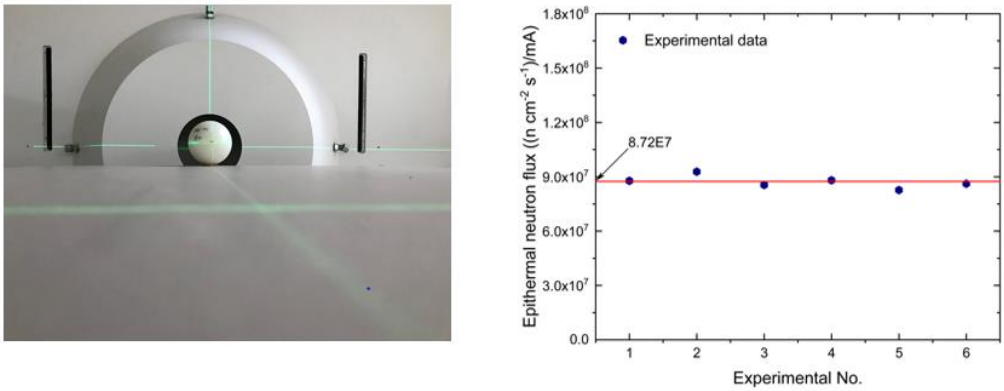


Fig. 6. Preliminary experiment results, epi-thermal neutron flux detector (left) and unit proton flow strength ultra-hot neutron dose at beam outlet

super-thermal neutron beam of 1×10^9n/cm^2·s.

Proton Therapy Device Based on High-Frequency Linear Acceleration

Traditional large-scale proton therapy equipment faces numerous limitations and challenges in areas such as beam generation devices, dose delivery, and proton planning system algorithms, including high cost, large footprint, impact of respiratory movement, and low efficiency. In response, Ruisk has designed a new type of proton therapy device — High-Frequency Linear FLASH Proton Therapy System that integrates the advantages of FLASH radiotherapy, 3D point scanning, and high output with light capital investment.

The proton therapy system utilizes a more compact high-gradient high-frequency linear accelerator, capable of actively adjusting beam energy with short energy modulation time. The exit energy is 230 MeV, with an energy adjustment step length of 1MeV. It has the characteristics of millisecond-level rapid energy switching and millimeter-level

miniature beam bunch structure, which can realize beam expansion through point scanning. The main part of the accelerator consists of an ion source system, a Radio Frequency Quadrupole (RFQ), a Interdigital H-mode Drift Tube Linear Accelerator (IH-DTL), a Side Coupled Drift Tube Linear Accelerator (SCDTL), a Side Cavity Coupled Linear Accelerator (SCL), and a beam transport line. At the treatment end, the high-energy proton beam enters a fixed or rotating treatment room through the beam transport system, where the fixed treatment room includes a fixed treatment head and treatment chair, and the rotating treatment room includes a rotating gantry, rotating treatment head, treatment bed, and movable floor. The treatment of patients is completed with the assistance of a treatment planning system, image guidance, and treatment control system. For dose delivery, both scattering and repeated scanning methods are provided, taking into account regular treatment while meeting the scalability needs of future FLASH treatment.

Figure 7 presents one of the treatment room solutions provided by Ruisk for the proton device, including a gantry treatment room, a horizontal beam treatment bed room, and two rotating chair treatment rooms.

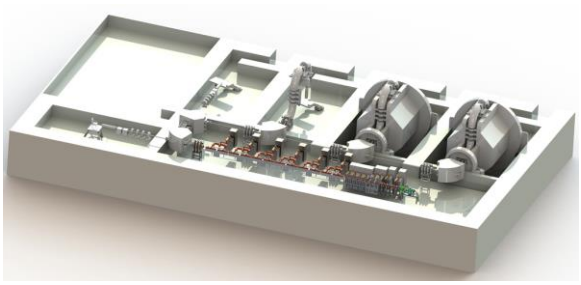


Fig. 7. Layout Model of High-Frequency Linear Proton Therapy Device

The design of the proton therapy system has been completed. We are currently undergoing the processing and performance testing of prototype modules for the accelerator, rotating gantry, and rotating chairs.

Conclusion

Advanced particle radiotherapy technology holds the promise of further improving tumor treatment outcomes. Among these, the boron neutron capture therapy (BNCT) device can be used for the treatment of infiltrative, diffuse tumors, and those that are difficult to operate on. Proton therapy allows for more precise dose delivery, and combined with future FLASH therapy, is expected to improve clinical outcomes for a variety of tumors. Relying on its technical team, Ruisk has developed a BNCT device with fully independent intellectual property rights in China. The device is currently in the commissioning stage, and can subsequently provide an effective means for the clinical research and application of boron neutron capture therapy technology. Looking to the future, Ruisk is developing a proton therapy device based on high-frequency linear acceleration, which has now entered the component-level prototype production and testing stage. This device has the capability of active energy adjustment at the millisecond level, and can expand the single delivery dose. It provides technical assurance for further enhancing the clinical effects of proton therapy.

THE ION EMISSION FROM THE PLASMA FORMED IN FERROELECTRIC SOURCE

Andrey Stepanov, Sergey Pavlov, Vladislav Tarbokov, Fedor Konusov, Maksim Serebrennikov
National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenina Ave., 634050 Tomsk, Russia,
stepanovav@mail.ru, quezze@tpu.ru, tarbokovv@tpu.ru, konusov@tpu.ru, mas48@tpu.ru

The experimental studies of active plasma source are presented. The plasma was formed by a noncomplete discharge on the surface of ferroelectric $BaTiO_3$ samples. We received the spectrum of the discharge using the optical emission spectroscopy method. The spectrum lines corresponded to the atoms and ions of elements related to the ferroelectric (Ba, Ti, O) and residual atmosphere (N). The intensity of the spectrum lines relied on the discharge current and slightly changed depending on the residual gas pressure in range 10^{-5} - 10^{-3} Torr. Under the negative bias voltage the ion current in plasma source was registered.

Keywords: active plasma source; ferroelectric; driving pulse; ion beam; optical spectroscopy.

Introduction

One of the sources of particle beams is the active plasma formed by the discharge on the surface of ferroelectric materials ($BaTiO_3$, PZT, PLZT) [1, 2]. The formation of the discharge has a number of features in comparison with the explosive electron emission [3, 1]. Firstly, we would note the low voltage of discharge initiation that's equal to a few kilovolts. Secondly, the discharge has a noncomplete stage and is characterized by a multichannel structure [1]. This provides the formation of plasma sheet with high uniformity on the ceramic surface.

At present, the cathodes based on ferroelectric $BaTiO_3$ and PZT were intended for the electron beams formation with energy of a few hundred kilovolts [1, 4]. Furthermore, the source of ion beams can be realized using this type of cathode [5]. Due to the features of discharge mentioned above the plasma layer can be homogeneous on the electrode surface with big area. This is an important requirement for the plasma source of ion diodes, since the surface area of electrode is usually more than 100 cm^2 and its profile has a focusing geometry [6]. From this point of view the investigations of ion emission from plasma formed under the noncomplete discharge in the ferroelectric active source are relevant.

Experimental results

The ferroelectric source was designed from the several $BaTiO_3$ segments fixed on the dielectric base (Fig. 1). In experiments the plasma source included five cylindrical $BaTiO_3$ segments; the diameter and thickness of each one were 40 mm and 20 mm, respectively. From the side of base all segments had metal disk electrodes (20 mm in diameter) connected to each other by a substrate. The front side of segments was covered by the electrode having an outer diameter of 120 mm and made of stainless still grid (5×5 mm mesh, 0.5 mm diameter of wire). The front electrode was fixed relative to the dielectric base and was grounded. The total area of the surface of $BaTiO_3$ segments under the front electrode was 60 cm^2.

The ion was emitted under the negative bias voltage which applied to the collector. In this case the electron current was closed in the middle electrode placed between the front electrode and collector. The middle electrode was made of stainless steel grid with transparency of 90% and had outer diameter of 160 mm. As a result, the electric field of the bias source was localized and actually did not affect on the plasma formation on the ferroelectric surface. The ion current closed to the collector was measured using several resistors. The capacitors realized the separation of measuring circuit from bias voltage.

The plasma formation on the ferroelectric surface under the driving voltage was accompanied by an increase in the residual gas pressure in the region of front electrode. This is the result of evaporation the ferroelectric

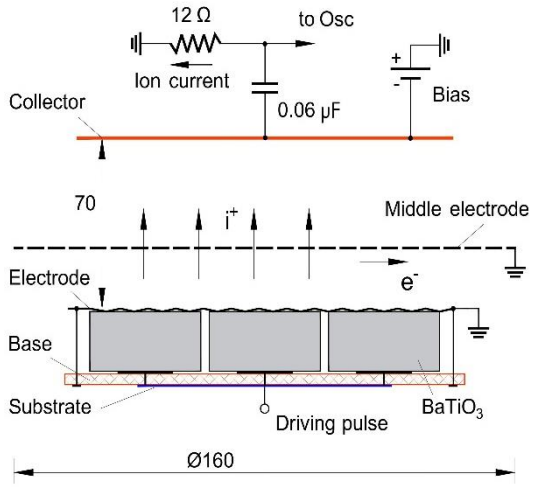


Fig. 1. Configuration of ferroelectric plasma source

material and desorption of neutral particles from its surface under the discharge current. The waveforms of voltage on substrate and discharge current through the ferroelectric are shown in Fig. 2.

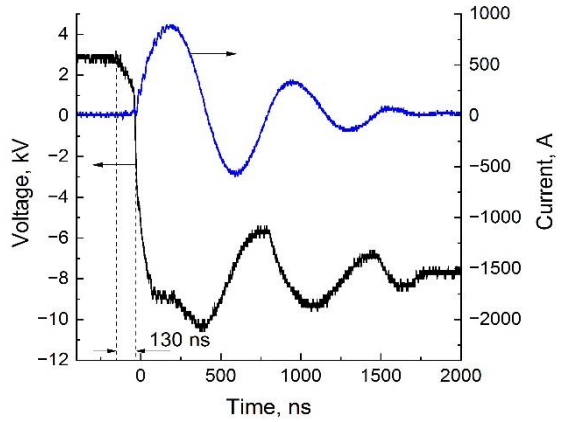


Fig. 2. Waveforms of voltage on substrate and discharge current

The plasma formation was started on the front of driving pulse. During the first 130 ns we observed the delay of front of discharge current. During this time the voltage on substrate was changing very slow and the current value have been zero. The subsequent rise of the current front was accompanied with plasma formation on ferroelectric surface. The relative change in the voltage during the time delay was ~2 kV.

Under the negative bias voltage on collector we investigated the ion emission. The separation of the electron and ion flows happened with bias voltage less than -0.5 kV. The typical signals of ion current synchronized with current are presented on Fig. 3.

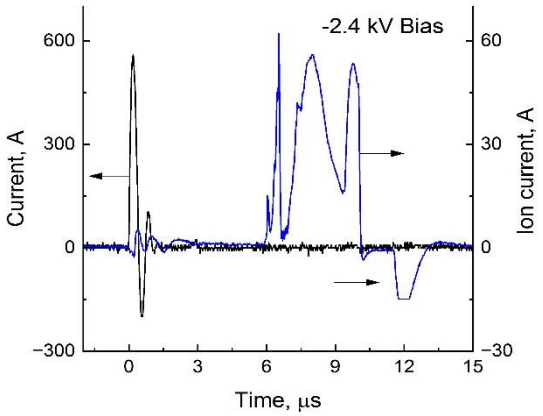


Fig. 3. Signal of ion current

The ion current pulse was registered with 6 μs delay relative to the front of current. It should be noted that the ion current pulse consisted of several combined peaks. The total length of current signal was 4.5 μs, the delay time did not change with increasing of bias voltage up to -2.4 kV. When the bias of collector was -2.4 kV the negative signal at the back front of the ion current was registered (marked in Fig. 3). This signal indicated to the electron current formed as a result of secondary ion-electron emission due to the ions flow through the middle electrode.

The collector current increased from 35 to 60 A in the bias voltage range -(0.5-2.4) kV. Based on the collector position relative to the front electrode of the source and the time delay of the front of current signal, the velocity of ion flow was estimated as ~1.2 cm/μs. The charge of ions extracted from plasma and calculated by integrating the current signal, had value of 140 μC at bias voltage -2.4 kV.

To determine the parameters of plasma we used the optical emission spectroscopy. The spectra were recorded by Avaspec 3648 spectrometer in the wavelength range of 200-800 nm, the signal integration time was 1 s. The fiber optic cable was installed at 50 mm distance from the front electrode. Identification of individual lines of atoms and ions of the emission spectrum $I(\lambda)$ (with centers at $\lambda_{(0)i}$, FWHM $\Delta\lambda_{1/2}$ and peak intensity $I_{0(i)}$) was carried out by comparing

them with the data of the NIST Atomic Spectra Database ver. 5.4. The characteristic optical spectrum of discharge is shown in Fig. 4.

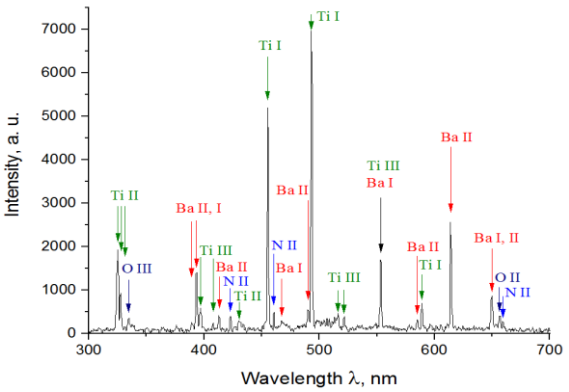


Fig. 4. Emission spectrum at a residual pressure in the chamber of $1 \cdot 10^{-4}$ Torr

The spectrum consisted of lines identified with neutral atoms and ions of elements (Ti, Ba, O) present in the ferroelectric samples. Also there were lines of nitrogen atoms and ions (N I, II) in spectrum, that indicates the participation of the adsorbed gas layer in the plasma formation on the ceramic surface.

The spectral lines of oxygen ions (O II, III) are inferior in intensity to the lines of titanium and barium ions. The intensity of the lines associated with nitrogen atoms and ions turns out to be lower than for the lines of titanium and barium ions with similar wavelengths. The intensity of the broad bands, which can be identified with carbon, nitrogen and oxygen molecules in the ranges of 410-440 nm, 500-520 nm, and 530-570 nm, was also very weak (Fig. 4). The contribution to the emission spectrum from carbon ions was negligible. In addition, we investigated the intensity of spectral lines depending on the discharge current in range (450÷900) A. The magnitude of current changed by adjusting the driving voltage on the substrate from -5 kV to -10 kV. It was found the lines intensity of spectrum was growing with increasing the current. In this case, the change of lines intensity of ions Ti and Ba was correlated with the intensity of their atoms.

Conclusion

Electrophysical and optical emission characteristics of a noncomplete discharge on the surface of ferroelectric $BaTiO_3$ samples were studied in a vacuum of 10^{-5}-10^{-3} Torr. The emission spectra of the plasma are represented by lines of neutral atoms and ions of titanium, barium, and oxygen extracted from the ferroelectric under the discharge. In addition the spectrum had lines of nitrogen atoms and ions generated in the processes of desorption and dissociation of molecules of adsorbed gases. The elemental composition of the plasma remains stable during changing the discharge current and the pressure of residual atmosphere. The change in the concentration of titanium and barium ions correlates well with the change in the concentration of nitrogen atoms and ions.

Funding

This work was supported by the Russian Science Foundation, research project No. 23-29-00455.

References

1. Mesyats G.A. Electron emission from ferroelectric plasma cathodes. *Physics – Uspekhi* 2008; 51(1): 79-100.
2. Bugaev S.P., Mesyats G.A. *Sov. Phys. Tech. Phys.* 1968; 12: 1358.
3. Riege H., Boscolo I., Handerek J., Herleb U. Features and technology of ferroelectric electron emission. *J. Appl. Phys.* 1998; 84(3): 1602-1617.
4. Dunaevsky A., Krasik Ya.E., Felsteiner J. Ferroelectric plasma cathode with a control grid. *Journal of applied physics* 2002; 91(3): 975-983.
5. Dunaevsky A., Krasik Ya. E., Felsteiner J., Dorfman S. Electron/ion emission from the plasma formed on the surface of ferroelectrics. II. Studies of electron diode operation with a ferroelectric plasma cathode. *Journal of Applied Physics* 1999; 85(12): 8474-8484.
6. Stepanov A.V., Shamanin V.I., Remnev G.E. The study of operation modes of the selfmagnetically insulated ion diode. *Rev. Sci. Instrum*. 2019; 90.

МАГНЕТРОННОЕ НАПЫЛЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕДИ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ВЫДЕЛЕНИЕМ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Б.Н. Азаматов, А.А. Борисов, Д. Калиев, Б. Маратулы, С.В. Плотников, С.О. Руденко
Восточно-Казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева,
ул. Серикбаева 19, Усть-Каменогорск 070004, Казахстан
azamatovy@mail.ru, borisov_alexander@mail.ru, dkaliyev@ektu.kz,
bauyrzhan9301@outlook.com, splotnikov@ektu.kz, sergej-rudenko@mail.ru

В данной работе представлены результаты исследования антибактериальных свойств покрытий на основе меди, нанесенных на подложки из сплава Ti-6Al-4V. Для получения покрытий использовалось магнетронное распыление постоянным током, его параметры были подобраны таким образом, чтобы получить многослойные покрытия различной толщины, оптимального состава с контролируемым выделением антибактериальных веществ. Установлено, что данные покрытия оказывают ингибирующее действие на рост бактерий P. Aeruginosa и S. Aureus. Были измерены зоны задержки роста бактериальных штаммов, а также измерены зависимости количества высвобождаемых ионов меди в среду физиологического раствора от времени для антибактериальных пленок, полученных при трех разных режимах осаждения. Толщину и элементный состав покрытий оценивали с помощью сканирующей электронной микроскопии с EDX.

Ключевые слова: магнетронное распыление; антибактериальное покрытие; перипротезная инфекция.

MAGNETRON DEPOSITION OF COPPER BASED COATINGS WITH CONTROLLED RELEASE OF ANTIBACTERIAL MATERIAL

B.N. Azamatov, A.A. Borisov, D. Kaliyev, B. Maratuly, S. V. Plotnikov, S.O. Rudenko
D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University,
19 Serikbayeva Str., 70004 Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan,
azamatovy@mail.ru, borisov_alexander@mail.ru, dkaliyev@ektu.kz,
bauyrzhan9301@outlook.com, splotnikov@ektu.kz, sergej-rudenko@mail.ru

The paper presents a quantitative assessment of the released copper ions and bactericidal properties in relation to Staphylococcus aureus bacteria and Pseudomonas aeruginosa pseudomonads for copper-based coatings of different thicknesses on Ti-6Al-4V titanium alloy substrates. To obtain coatings, DC magnetron sputtering was used and its parameters were selected in order to obtain multilayer coatings of different thicknesses and a Cu-Ti-Nb multicomponent coating of 75 wt.% Cu and 20 wt.% Ti with a thickness of 5.5 μm. The thickness and elemental composition of the coatings were assessed by scanning electron microscopy with EDX, the concentration of copper ions released during 1, 2, 3 and 4 days from Cu films in saline was determined by mass spectrometry. The largest zones of inhibition of P. aeruginosa bacteria (average 28.8 mm) and bacteria S. aureus (average 17.5 mm) were observed. It was found that the release of the main amount of copper ions (up to 2200 μg/l, for Cu-Ti film) occurs during the first day of immersion in saline. The parameters of magnetron sputtering of antibacterial Cu-Ti-Nb thin films on Ti-6Al-4V alloy substrates were selected.

Keywords: magnetron sputtering; antibacterial coatings; titanium implants.

Введение

Травматизм был и остается одной из самых распространенных проблем нарушения костной ткани. В настоящее время ведутся интенсивные исследования по разработке имплантатов на основе биосовместимых полимерных материалов как синтетических, так и природных. Однако на практике, особенно при объемных нарушениях костной ткани, широко используются имплантаты на основе титана и его сплавов, благодаря их чрезвычайной легкости. При этом имеет место риск инфицирования и образования на поверхности имплантата микробной биопленки, ведущей к воспалению. Это предполагает

повторное хирургическое вмешательство по извлечению имплантата. Для предотвращения образования биопленок разрабатываются активные антибактериальные покрытия на поверхности имплантата, что является эффективной стратегией защиты ее от биообрастания, при этом необходимо обеспечить длительное высвобождение антибактериальных веществ (Smart Drug-Releasing Coatings). Такими свойствами обладают некоторые металлы, наночастицы которых (а также их оксидов и нитридов) в настоящее время широко используются в медицине [1].

Металлы, которые обладают электронными конфигурациями, содержащими от 10 до 12 электронов внешней оболочки, токсичны для организмов в относительно низких концентрациях. К этой группе металлов относятся Hg^{2+}, Ag^{+}, Cu^{+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} и Pb^{2+} [2].

Использованию магнетронного распыления для создания биосовместимых покрытий на поверхности имплантатов и других медицинских изделий ежегодно посвящается большое количество публикаций. Покрытия, получаемые методом магнетронного распыления в вакууме, обладают высокими показателями чистоты, что особенно важно для изделий медицинского назначения. Магнетронное распыление обладает некоторыми преимуществами по сравнению с другими методами [3], позволяет гибко управлять процессом напыления, получать покрытия заданного состава и с заданными физическими свойствами.

Высвобождение ионов металлов необходимо контролировать таким образом, чтобы с одной стороны, количество ионов металлов было достаточным для подавления роста бактерий и, с другой стороны, количество ионов не должно превышать допустимый порог токсичности. Ионы металлов обладают потенциальной цитотоксичностью по отношению к тканям и клеткам организма.

На выделение ионов металлов влияют толщина пленки, шероховатость подложки, кристаллографическая структура нанесенной пленки и т.д. Наша задача состояла в том, чтобы создать покрытие, которое бы выделяло нужные ионы, нужное время и в нужном количестве. Цель данной работы - разработка покрытий с такой структурой, чтобы интенсивность выделения антибактериального вещества была заданной функцией от времени – возрастающей, убывающей, периодической и т. п., с целью оптимального (минимум вреда) и эффективного (не допустить возникновения инфекции) воздействия на организм.

Наибольшее количество бактерий (в идеальном случае все) должно быть уничтожено на первом этапе выделения антибактериальных веществ. На следующем этапе достаточно незначительное антимикробное действие, достигаемое умеренным, но длительным высвобождением ионов, это воздействие должно устранить рост и колонизацию выживших бактерий, и, в то же время, нужно дать возможность развиваться клеткам организма. Такую последовательность воздействий можно получить, создавая покрытия с чередующимися свойствами и микроструктурой. [4].

Пленки с крупнозернистой микроструктурой обладают большей эффективной поверхностью, контактирующей с физиологическим раствором, что способствует быстрому и интенсивному выделению ионов металла. Такие пленки образуются при более высоком давлении, при меньшей энергии поступающих частиц.

Гладкие и плотные пленки с мелкими кристаллами обеспечивают умеренное и длительное высвобождением ионов. Такие пленки образуются при низком давлении, и при большей энергии поступающих частиц.

Создание многослойных антибактериальных покрытий, обладающих необходимой совокупностью механических и медико-биологических свойств сильно востребовано бурно развивающейся индустрией биоматериалов [5]. Теоретический

расчёт подобных структур достаточно сложен, поэтому необходимо также применение опытно-экспериментального метода поиска.

На микроскопическую архитектуру пленок сильное влияние оказывает рабочее давление и энергия поступающих частиц в процессе осаждения. Важно также выяснить — какие ещё свойства самих пленок (элементный и фазовый состав, процентное отношение концентраций оксидов и нитридов) и рабочие параметры осаждения могут оказывать влияние на управление процессом выделения антибактериальных веществ. С целью поиска таких технологических решений и было проведено данное исследование.

Материалы и методы исследования

Антибактериальные покрытия были получены методом магнетронного распыления на установке EPOS-PVD-440. Схема установки и параметры осаждения детально описаны в работе [6].

Для изучения антибактериальной активности полученных покрытий был проведен эксперимент по определению их бактерицидной активности методом контакта исследуемых образцов с растущими клетками бактерий [6].

Результаты и их обсуждение

В ходе исследований установлено, что образцы из чистой меди и сплава Ti-6Al-4V с покрытием оказывали ингибирующее действие на рост бактерий. Зоны задержки роста бактериальных штаммов были замерены. Данные по антимикробной активности покрытий представлены в таблице 1 и рисунках 1, 2.

Исследование микроструктуры и оценку толщины покрытий проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LV (JEOL, Япония) с приставкой энергодисперсионного анализа (EDX) INCA. ENERGY (Oxford Instruments, Великобритания). Концентрация меди, выделяющейся из Cu-пленок, нанесенных на подложки Ti-6Al-4V, из-

Таблица 1. Зоны угнетения роста двухсуточных тест-культур бактерий P. Aeruginosa

Образцы проб	Зоны ингибирования, в мм				
	P. aeruginosa				
Контроль РР	Нет ингибирования				
Ti-6Al-4V с покрытием	21	26	32	**36**	**28.8**
Медь чистая	12.5	14	18.5	**22**	**16.8**
Ti-6Al-4V без покрытия	Нет ингибирования				

Таблица 2. Зоны угнетения роста двухсуточных тест-культур бактерий S. Aureus

Образцы проб	Зоны ингибирования, в мм				
	S. aureus				
Контроль РР	Нет ингибирования				
Ti-6Al-4V с покрытием	17	18	**17.5**		
Медь чистая	12	14	17	**19**	**15.5**
Ti-6Al-4V без покрытия	Нет ингибирования				

*Примечание: черным полужирным текстом показаны максимальные значения ингибирования роста бактерий; синим полужирным текстом – их средние величины.

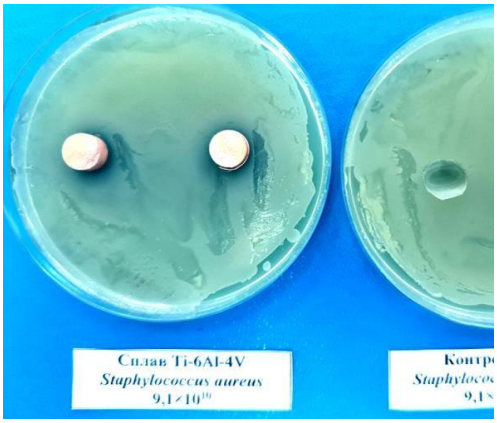


Рис. 1. Рост бактериальных тест-штаммов S. aureus в присутствии металлических дисков



Рис. 2. Рост бактериальных тест-штаммов P. aeruginosa в присутствии металлических дисков

мерялась при помощи масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой ICP-MS Agilent 7500cx (Agilent Technologies, США). Образцы погружали в среду физиологического раствора 0.9 % хлорида натрия (NaCl) при температуре 37 градусов. Концентрацию ионов Cu^{2+} (мкг/л) в растворе измеряли через 1, 2, 3 и 4 дня на трех образцах для каждого вида покрытия.

Результаты масс-спектрометрических измерений выделения (высвобождения) ионов Cu^{2+} (мкг/л) из покрытий в среду физиологического раствора через 1, 2, 3 и 4 дня после погружения в раствор представлены на рис. 3.

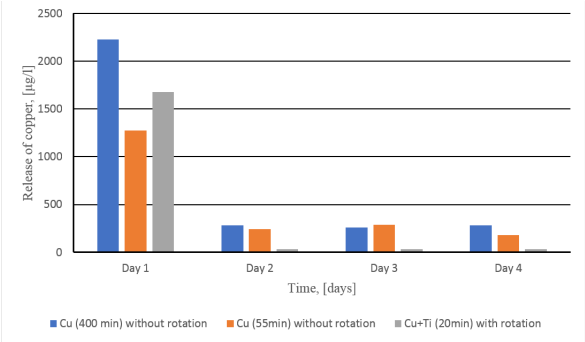


Рис. 3. Зависимость концентрации (мкг/л) ионов меди, выделившихся в 0.9 % раствор NaCl из пленок, от времени (по дням)

Заключение

Исследованы антибактериальные свойства многокомпонентных покрытий Ti-Cu-Nb, полученных методом магнетронного распыления мишеней. Подобраны режимы магнетронного напыления постоянного тока антибактериальных тонких пленок Cu-Ti-Nb на подложки из сплава Ti-6Al-4V. Установлено, что высвобождение основного количества ионов меди (до 2200 мкг/л) происходит в течение первых суток погружения в физиологический раствор. Было выяснено, что для полученных покрытий на образцах из Ti-6Al-4V зона ингибирования для P. aeruginosa составила по максимальному значению 36 мм (28.8 в среднем), для S. aureus соответственно 19 и 15.5 мм. Предстоит исследовать — какие соединения металлов (оксиды, нитриды) лучше подходят с точки зрения механических и медико-биологических свойств антибактериальных покрытий. Полученные результаты перспективны для развития технологий получения покрытий для медицинских имплантатов с повышенными бактерицидными и биосовместимыми свойствами поверхности. Несмотря на значительные исследовательские достижения ученых, проблемы инфекций, связанных с медицинскими устройствами и имплантатами, остаются сложными.

Чтобы снизить потенциальные риски для здоровья и огромную финансовую нагрузку на системы здравоохранения необходимо продолжить исследования.

Благодарность

Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № ИРН AP14871715).

Библиографические ссылки

1. Мелешко А.А., Афиногенова А.Г., Афиногенов Г.Е., Спиридонова А.А., Толстой В.П. Антибактериальные неорганические агенты: эффективность использования многокомпонентных систем. *Инфекция и иммунитет* 2020; 10(4): 639-654.
2. Moore C., DiChristina T. In: Environmental Microbiology Enciclopedia. (Gabriel Bitton, Ed.) John Wiley&Sons, Inc. 2002.
3. Кадыржанов К.К., Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д., Русаков В.С., Туркебаев Т.Э. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов. М.: Изд-во МГУ, 2005. 640 с.
4. Stranak Vitezslav et al. Ionized vapor deposition of antimicrobial Ti–Cu films with controlled copper release. *Thin Solid Films* 2014; 550: 389-394.
5. Ding Zeliang et al. The Preparation and Properties of Multilayer Cu-MTa_2O_5 Composite Coatings on Ti6Al4V for Biomedical Applications. *Nanomaterials* 2019; (9): n. pag.
6. Азаматов Б.Н., Алонцева Д.Л., Борисов А.А., Маратулы Б., Огай, В.Б., Курманбаев А.А. Магнетронное напыление на подложки из титанового сплава медных пленок с антибактериальными свойствами по отношению к псевдомонадам и стафилококку. *Вестник ВКТУ им. Д. Серикбаева* 2022; (3): 40-51.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ БОРА, СИНТЕЗИРУЕМЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ МЕТОДОМ

А.А. Андронов[1)], Д.Б. Золотухин[1)], А.В. Тюньков[1)], Ю.Г. Юшков[1), 2)]
[1)]*Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, пр. Ленина 40, Томск 634050, Россия,*
artem.andronov.98@bk.ru, zolotukhinden@gmail.com, tyunkov84@mail.ru, yushkovyu@mail.ru
[2)]*Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический 2/3, Томск 634055, Россия*

Реализовано нанесение покрытий бора на поверхность титана марки ВТ1-0 методом электронно-лучевого испарения мишени из чистого (99.9 %) кристаллического бора при ионизации его паров в форвакуумном (5-15 Па) диапазоне давлений. Представлены результаты исследования характеристик этого процесса, измерены скорости нанесения покрытия на основе бора в объеме вакуумной камеры, определены оптимальные режимы нанесения покрытий. Представлены результаты исследования морфологии покрытия и элементный состав. Детально исследованы трибологические и прочностные характеристики полученных покрытий. Результаты могут быть полезны для широкого круга применений, в которых используются тонкие пленки или покрытия толщиной до 10 мкм на основе чистого бора на различных поверхностях.

Ключевые слова: диэлектрические покрытия; электронно-лучевое испарение; форвакуумная область давлений; пучковая плазма; защитные покрытия; синтез покрытий.

INVESTIGATION OF THE CHARACTERISTICS OF COATINGS BASED ON BORON SYNTHESIZED BY THE ELECTRON-BEAM METHOD

A.A. Andronov[1)], D.B. Zolotukhin[1)], A.V. Tyunkov[1)], Yu.G. Yushkov[1), 2)]
[1)]*Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, 40 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia,*
artem.andronov.98@bk.ru, zolotukhinden@gmail.com, tyunkov84@mail.ru, yushkovyu@mail.ru
[2)]*Institute of High Current Electronics SB RAS, 2/3 Akademichesky Ave., 634055 Tomsk, Russia*

The deposition of boron coatings on the surface of VT1-0 titanium is realized by the method of electron-beam evaporation of a target from pure (99.9%) crystalline boron during ionization of its vapors in the fore-vacuum (5-15 Pa) pressure range. The results of studying the characteristics of this process are presented, the rates of deposition of a coating based on boron in the volume of a vacuum chamber are measured, and the optimal modes of deposition of coatings are determined. The results of the study of coating morphology and elemental composition are presented. The tribological and strength characteristics of the resulting coatings have been studied in detail. The results can be useful for a wide range of applications that use thin films, or coatings up to 10 μm thick, based on pure boron on various surfaces.

Keywords: dielectric coatings; electron beam evaporation; forevacuum pressure area; beam plasma; protective coatings; coating synthesis.

Введение

Внедрение новых технологических процессов в промышленность в ряде случаев тормозится отсутствием материалов, способных работать в экстремальных условиях. Поэтому поиск новых возможностей улучшения физико-механических свойств поверхности металлов является актуальной задачей современного материаловедения. В настоящее время в современной технике все более широкое применение находят материалы, обладающие высокими поверхностными характеристиками, такими как твердость, коррозионная стойкость, износо- и, жаростойкость, способные увеличить надежность и долго-

вечность деталей машин и механизмов [1]. Многими из перечисленных характеристик обладают покрытия на основе бора. Наряду с традиционным применением бора для легирования сталей [2], интерес к этому материалу связан с созданием твердых покрытий с применением технологии борирования - процесса диффузионного насыщения поверхности металлов и сплавов бором, приводящего к упрочнению поверхностных свойств этих материалов [3]. Конкуренцию этим методам в последние два десятилетия составляют относительно новые плазменные методы борирования, реализуемые в вакууме [4]. К плазменным методам относится и электронно-лучевое нанесение покрытий, однако до недавнего времени такие методы применялись в основном для распыления и осаждения тугоплавких металлов и сплавов, что обусловлено функционированием электронных источников в областях давлений, не превышающих 10^{-2} Па, ограниченных сохранением электрической прочности ускоряющего промежутка источника. Испарение материалов с низкой электропроводностью, к каким относится бор, было трудноосуществимо, поскольку при этих давлениях взаимодействие электронного пучка с поверхностью полупроводника и диэлектрика является малоэффективным вследствие накопления отрицательного заряда на поверхности распыляемой мишени, что в свою очередь приводит к отклонению и отражению электронного луча. Поэтому использование электронного пучка для испарения электрически непроводящих материалов, в том числе и бора, связано с необходимостью обеспечения условий для нейтрализации электронного заряда на поверхности мишени. Разработанные нами ранее форвакуумные источники электронов [5] функционируют при давлениях 1 - 100 Па, при этом в области транспортировки пучка обеспечивается образование плотной плазмы концентрацией 10^{10} – 10^{12} $см^{-3}$. Поток ионов этой плазмы обеспечивает нейтрализацию электронного заряда на поверхности мишени и открывает возможность электронно-лучевого испарения непроводящих материалов для последующего нанесения покрытий на поверхность.

Описание эксперимента

Форвакуумный плазменный источник электронов [6] размещался на вакуумной камере объемом 0.04 $м^3$. Расстояние от области генерации плазмы до испаряемой мишени составляло 50 см. Электронный пучок фокусировался магнитным полем фокусирующей системы до диаметра 3 мм. В диапазоне давлений 5-10 Па в атмосфере гелия при ускоряющем напряжении 10 кВ максимальный ток пучка составлял 1 А, максимальная плотность мощности пучка на испаряемой мишени достигала 30 $кВт/см^2$. Мишени для испарения были выполнены из кристаллического бора, спеченные в цилиндрические формы длиной 5 мм и диаметром 5 мм. Эксперименты по нанесению покрытий проходили следующим образом: низкоинтенсивный расфокусированный пучок с током 100 мА и 5 кВ прогревал образец, на который подавалось постоянное отрицательное смещение (-300 В) от отдельного блока питания, ионная очистка занимала 1 мин. Далее, электронный пучок фокусировался на мишени, нагревал и испарял ее, в это время на образец, выполненный из титана толщиной 3 мм и диаметром 25 мм, подавалось биполярное смещение частотой 10 кГц, напряжением 1 кВ. Образец, закрепленный на специальном манипуляторе, подавался в область испарения на расстоянии 10 мм, пары испаренного материала осаждались на образец в течении 1 мин, таким образом формируя покрытие.

Результаты и их обсуждение

Результаты эксперимента по исследованию скорости нанесения покрытий в зависимости от плотности мощности электронного пучка представлены на рис. 1. Зависимости получена при давлении гелия 5 Па, диаметре пучка 3 мм,

времени нанесения покрытий 1 мин. Как видно из зависимости, скорость нанесения покрытия для кристаллического бора достигает 4000 нм/мин, однако, при этом режиме на поверхности покрытия обнаруживаются дефекты, вызванные взрывным вскипанием поверхности мишени. Максимальная эффективная скорость нанесения покрытия составляет 1200 нм/мин при 18 кВт/см^2, в таком режиме удается получать однородное покрытие (рис. 2).

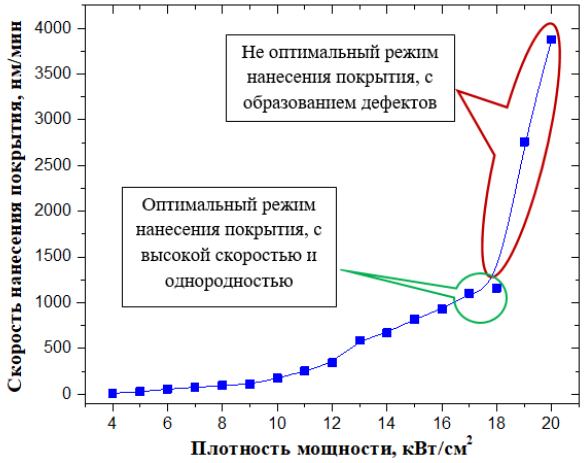


Рис. 1. Скорость нанесения покрытия от плотности мощности электронного пучка

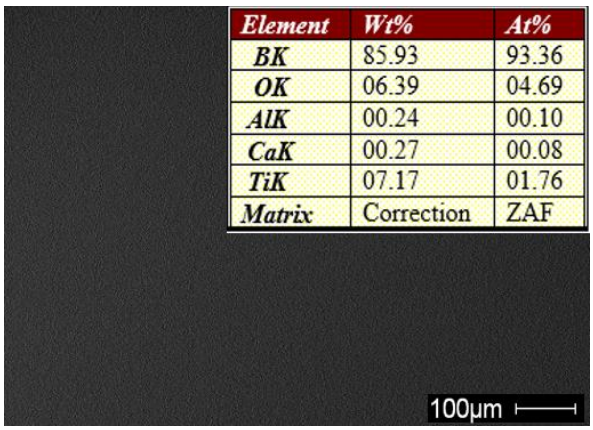


Рис. 2. Фотография полученных покрытий и элементный состав

Типичная микрофотография полученных покрытий и их элементный состав представлены на рис. 2 (результаты получены с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi S3400N, оснащенного приставкой энергодисперсионного микроанализа BrukerX'Flash 5010). Как видно из микрофотографии, покрытия выглядят достаточно однородными, дефектов на поверхности не наблюдается. Следует отметить, что состав покрытий при испарении материалов близок к стехиометрическому, а количество примесей ничтожно мало.

Как видно из таблицы 1, модуль упругости полученных покрытий (E), который характеризует степень жесткости материала или способность материала упруго деформироваться при приложении к нему силы, для покрытий на основе бора достигает 97.7 ГПа, при микротвердости (H) 11.28 ГПа.

Таблица 1. Результаты трибологических исследований покрытия на основе бора

H, ГПа	11.28
E, ГПа	97.7
H/E	0.12
H^3/E^2, ГПа	0.15
μ	0.6
η, мм^3/Нм	$8.9 \cdot 10^{-6}$
R_a, мкм	0.057

Известно [7], что величина H/E характеризует способность материала к изменению его размеров и формы в процессе деформации и может служить качественной сравнительной характеристикой сопротивления материалов деформированию при механическом нагружении, т.е. отражает его структурное состояние. Анализ зависимостей H/E для различных материалов показал [8], что покрытия могут быть собраны в группу в соответствии со своим структурным состоянием. Так, к первой группе относятся кристаллические материалы с отношением H/E < 0.04, ко второй группе с отношением H/E 0.05–0.09 – мелкокристаллические материалы, подвергнутые высоким степеням деформации, а третью группу представляют материалы в аморфном и нанокристаллическом состояниях с отношением H/E > 0.1.

Высокое значение данного показателя часто является показателем хорошей износостойкости покрытия. Полученные покрытия обладают высоким коэффициентом H/E, при этом модуль упругости пленки (H) близок к модулю упругости титана (112 ГПа), что может обеспечить данному виду покрытия высокие эксплуатационные показатели. Данные рассуждения частично подтверждаются трибологическими исследованиями, проводимыми при комнатной температуре с использованием трибометра Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester. Исследования показали (таблица 1), что значение износа (η) для покрытия бора достигает $8.9 \cdot 10^{-6}$ мм^3/Нм, при коэффициенте трения (μ) 0.15, и средней шероховатости (R_a) покрытия 0.057 мкм.

Заключение

В результате экспериментальных исследований были подобраны оптимальные условия синтеза покрытий на основе бора, показано, что в форвакуумном диапазоне давлений скорость нанесения однородных покрытий с толщиной до 10 мкм обеспечивается при плотности мощности электронного пучка на мишень до 20 кВт/см^2. Таким образом можно получать покрытия с высоким содержанием бора (более 90%), обладающих хорошими прочностными и трибологическими характеристиками. Такие покрытия можно применять в изделиях, функционирующих в условиях абразивного и ударного износа. Дальнейшее увеличение твердости и, тем более, модуля упругости покрытия (отклонение от значения модуля упругости подложки) может быть нецелесообразным ввиду значительного уменьшения эксплуатационных свойств покрытия.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00381, https://rscf.ru/project/22-29-00381/.

Библиографические ссылки

1. Sigolo E., Soyama J., Zepon G., Kiminami C.S., Botta W.J., Bolfarini C. Wear resistant coatings of boron-modified stainless steels deposited by Plasma Transferred. *Arc. Surf. Coating. Technol.* 2016; 302: 255-264.
2. Lee H.W., Kim Y.H., Lee S.H., Lee S.K., Lee K.H., Park J.U., Sung J.H. Effect of boron contents on weldability in high strength steel. *J. Mech. Sci. Technol.* 2007; 21: 771-777.
3. Hemmati I., Ocelı'k V., De Hosson J.ThM. Dilution effects in laser cladding of Ni–Cr–B–Si–C hard facing alloys. *Mater. Lett.* 2012; 84: 69-72.
4. Yushkov Yu.G., Oks E.M., Tyunkov A.V., Corbella C., Zolotukhin D.B. Deposition of boron-containing coatings by electron-beam evaporation of boron-containing targets. *Ceram. Int.* 2020; 46(4): 4519-4525.
5. Золотухин Д.Б., Тюньков А.В., Юшков Ю.Г. Распределение потенциала по поверхности борсодержащей непроводящей мишени при облучении электронным пучком в форвакууме. *Прикладная физика* 2017; (6): 39-43.
6. Yushkov Y.G., Zolotukhin D.B., Oks E.M., Tyunkov A.V. Different stages of electron-beam evaporation of ceramic target in medium vacuum. 2020; 127(11): 113303.
7. Yang-Tse Cheng and Che-Min Cheng. Relationships between hardness, elastic modulus and the work of indentation. *Applied Physics Letters* 1998; 73(5): 614-618.
8. Шулаев В.М. [и др.]. Сопоставление характеристик вакуумно-дуговых наноструктурных TiN покрытий, осаждаемых при подаче на подложку высоковольтных импульсов. *Физическая инженерия поверхности* 2007; 5(1-2): 94-97.

РАСЧЁТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБЛУЧАТЕЛЬНОГО УСТРОЙСТВА, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ РАВНОМЕРНОГО НЕЙТРОННОГО ПОЛЯ

Ж.Т. Буғыбай, Н.К. Романова, Ш.Х. Гизатулин, М.Т. Айткулов, А.А. Шаймерденов
РГП на ПХВ «Институт ядерной физики» Министерства энергетики Республики Казахстан,
ул. Ибрагимова 1, Алматы 050032, Республика Казахстан,
zh.bugybay@inp.kz, romanova@inp.kz, sgizatulih@inp.kz, maitkulov@inp.kz, ashaimerdenov@inp.kz

В настоящей работе приведены результаты расчётно-экспериментальных исследований по моделированию нейтронно-физических характеристик облучательного устройства, которое предназначено для формирования равномерного нейтронного поля при облучении крупногабаритных слитков кремния. Предварительные исследования показали необходимость формирования специальных условий облучения для таких объектов. Расчёты и эксперименты на критическом стенде показали возможность получения приемлемой неравномерности распределения нейтронного потока по объему слитка.

Ключевые слова: облучательное устройство; легирование кремния; ВВР-К реактор; плотность потока нейтронов; неравномерность потока нейтронов.

COMPUTATIONAL AND EXPERIMENTAL SUMULATION OF THE IRRADIATION DEVICE DESIGNED TO FORM A UNIFORM NEUTRON FIELD

Zh.T. Bugybay, N.K. Romanova, Sh.H. Gizatulin, M.T. Aitkulov, A.A. Shaimerdenov
Institute of Nuclear Physics of the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan
1 Ibragimov Str., 050032 Almaty, Kazakhstan,
zh.bugybay@inp.kz, romanova@inp.kz, sgizatulih@inp.kz, maitkulov@inp.kz, ashaimerdenov@inp.kz

This paper presents the results of computational and experimental studies on modeling the neutron-physical characteristics of an irradiation device, which is designed to form a uniform neutron field during the irradiation of large-sized silicon ingots. Preliminary studies have shown the need to create special irradiation conditions for such objects. Calculations and experiments on the critical facility showed the possibility of obtaining an acceptable non-uniform distribution of the neutron flux over the volume of the ingot.

Keywords: silicon doping; WWR-K reactor; neutron flux density; irregularity of neutron flux.

Введение

В Институте ядерной физики (Казахстан) ведутся работы по развитию метода нейтронно-трансмутационного легирования слитков кремния на реакторе ВВР-К. В период 2011-2015 гг. в рамках сотрудничества между ИЯФ и Агентством по атомной энергии Японии (JAEA) были проведены облучения двух слитков кремния в вертикальном облучательном канале реактора диаметром 200 мм. В результате были получены слитки кремния с неоднородностью легирования 5.6% и 12% [1].

В облучательной позиции реактора ВВР-К, которую планируется использовать для легирования крупногабаритного кремния, неравномерность потока нейтронов по высоте достигает 35% [2]. Из чего следует необходимость разработки специального облучательного устройства, формирующего равномерное нейтронное поле, что позволит получать слитки кремния с высокой однородностью конечного удельного сопротивления.

Одним из методов снижения высотной неравномерности потока нейтронов может

быть использование экранирующих материалов [3]. А для снижения радиальной неравномерности применяется вращение слитка вокруг центральной оси [4]. Такие способы снижения неоднородности поля нейтронов были выбраны в нашем случае. Для прогнозирования ожидаемых нейтронно-физических условий в зоне облучения были проведены расчетные исследования, а затем на критическом стенде была проведена серия экспериментов по изучению эффективности разработанного подхода в способе выравнивания поля нейтронов в облучательной позиции для крупногабаритного кремния.

Материалы, оборудование и методы исследования

Экспериментальные работы на критическом стенде являются важными для правильной разработки метода равномерного облучения и дальнейшей его апробации. Для этого в активной зоне критического стенда была сформирована компоновка, моделирующая условия облучения схожие к условиям облучательной позиции реактора ВВР-К, в части распределения нейтронного поля (Рисунок 1). Подробная информация о критическом стенде приведена в [5]. Основным компонентом разработанного облучательного устройства является профилирующий экран, который был изготовлен из высокомолекулярного борированного полиэтилена марки ПБ-3 с 3 % содержанием бора по массе. В качестве макета слитка кремния использовался слиток из алюминиевого сплава Амг-6, который обладает похожими ядерно-физическими свойствами. В экспериментах использовался слиток из алюминиевого сплава диаметром 295 мм и высотой 280 мм.

В качестве метода экспериментального исследования нейтронного поля был выбран нейтронно-активационный метод как наиболее полно удовлетворяющий специфике реакторных измерений [6]. Применялись аттестованные активационные детекторы из золота (Au^{197}), на которых протекает ядерная реакция $^{197}Au(n,\gamma)^{198}Au$. Энергетическая зависимость плотности потока нейтронов получена с применением экранов из кадмия. Толщина кадмиевого экрана составляла 0.5 мм. Измерение радиоактивности активационных детекторов проводилось с помощью коаксиального широкодиапазонного германиевого полупроводникового детектора Canberra GX 2518 (от 3 кэВ до 3 МэВ), обладающего высоким разрешением. Относительная эффективность детектора составляет 25%. Активность детектора из золота определялась по фотопику 411.8 кэВ.

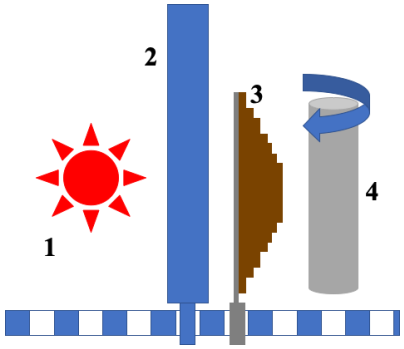


Рис. 1. Схема эксперимента с вращением слитка алюминия: 1 – активная зона; 2 – блок бериллия; 3 – экран (профилирующее устройство); 4 – слиток алюминия

Расчетное сопровождение работ проводилось путём моделирования с помощью программных комплексов MCU-REA [7] и MCNP6 [8] реализующих метод Монте-Карло на основе оцененных ядерных данных для систем с трехмерной геометрией. Программа MCU-REA использует константное обеспечение банка ядерно-физических данных DLC/MCUDAT -2.1, а в MCNP6 используется библиотека сечений ENDF-VIII [9-10].

Результаты и заключение

По результатам экспериментального моделирования была получена следующая высотная неравномерность плотности потока нейтронов:
в ближней аксиальной плоскости – 11%;
в центральной аксиальной плоскости – 6%.

Во время проведения экспериментов слиток из алюминия вращался вокруг центральной оси со скоростью 9 об/мин. Это позволило получить радиальную неравномерность поля нейтронов в пределах 5%.

Расчетные значения неравномерности плотности потока нейтронов составили:

в ближней аксиальной плоскости – 10%;

в центральной аксиальной плоскости – 7%.

Результаты расчетов хорошо коррелируют с экспериментальными данными, что говорит о правильности выбранной модели. Разработанное облучательное устройство рекомендуется для применения в реакторе ВВР-К при облучении крупногабаритных слитков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства энергетики Республики Казахстан в рамках программно-целевого финансирования научных и научно-технических программ №BR09158958.

Библиографические ссылки

1. Романова Н.К., Гизатулин Ш.Х., Мартюшов А.Л., Накипов Д.А., Чакров П.В., Takemoto N., Kimura N., Saito T., Tsuchiya K. В кн.: Анищик В.М., редактор. Материалы 11-й Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом». (23-25 сентября 2015 года), г. Минск. Минск: Издательский центр БГУ; 2015: 147-148.
2. Romanova N.K., Gizatulin Sh.Kh., Sairanbayev D.S., Kisselyov K.S., Akhanov A.M., Shaimerdenov A.A. Computational study of radiation characteristics in the niche of the experimental devices of the WWR-K reactor. *NNC RK Bulletin* 2022; (3): 88-93. https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-3-88-93
3. Komeda Masao, Kawasaki Kozo, Obara Toru. A new irradiation method with a neutron filter for silicon neutron transmutation doping at the Japan research reactor no.3 (JRR-3). *Applied Radiation and Isotopes* 2013; (74): 70-77. http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2013.01.005
4. Varlachev V.A., Emets E.G., & Butko Y.A. Technology for Silicon NTD Using Pool-Type Research Reactors. *Advanced Materials Research* 2015; (1084): 333-337. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1084.333
5. Shaimerdenov A.A., Nakipov D.A., Arinkin F.M., Gizatulin Sh.Kh., Chakrov P.V., and Kenzhin Ye.A. The 50th Anniversary of the WWR-K Research Reactor. *Physics of Atomic Nuclei* 2018; 81(10): 1408-1411. https://doi.org/10.1134/S1063778818100162
6. Aitkulov M. T., Dyussambayev D. S., Romanova N. K., Gizatulin Sh. H., Shaimerdenov A. A., Bugybay Zh. T., Kisselyov K. S. and Beisebayev A. O. Measurement of the spatial-energy distribution of neutrons in the irradiation channel of the critical facility. *Journal of Physics: Conference Series* 2022; (2155): 12-21. https://doi:10.1088/1742-6596/2155/1/012021
7. Гуревич М.И., Шкаровский Д.А. Расчет переноса нейтронов методом Монте-Карло по программе MCU: Учебное пособие. Москва: Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»; 2012. 154 с.
8. Pelowitz, D.B., (Ed). 2013. MCNP6 TM user's manual, Version 1.0. Los Alamos National Laboratory report LA-CP13-00634.
9. Абагян Л.П., Алексеев Н.И., Брызгалов В. И., Гомин Е.А., Калугин М.А., Майоров Л.В. и др. Программа MCU-REA с библиотекой констант DLC/MCUDAT-2.1. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика ядерных реакторов: научно-технический сборник 2001; (3): 55-62
10. Brown D. A., Chadwick M. B., Capote R., Kahler A. C., Trkov A., Herman M.W. end et. al. ENDF/B-VIII.0: The 8th Major Release of the Nuclear Reaction Data Library with CIELO-project Cross Sections. New Standards and Thermal Scattering Data. Nuclear Data Sheets 2018; (148): 1-142.

СИНТЕЗ МУЛЛИТА МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО ПЛАВЛЕНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПОРОШКОВ

Р.Е. Гафаров, В.В. Шеховцов, О.Г. Волокитин, Г.Г. Волокитин
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
пл. Соляная 2, Томск 634002, Россия, greexrayne@gmail.com, shehovcov2010@yandex.ru, volokitin_oleg@mail.ru, vgg-tomsk@mail.ru

Методом плазменного плавления были получены муллитовые керамические образцы. В качестве материала для плавления была подготовлена шихта из бемита и кварцевого песка в стехиометрическом соотношении Al_2O_3:SiO_2, равным 3:2. Представлены результаты морфологического и фазового исследования полученных образцов с содержанием до 65% муллита. Выявлена переходная фаза кианита в области границ муллит-стекло.

Ключевые слова: муллит; плазма; плавление; алюмосиликаты.

SYNTHESIS OF MULLITE BY THE PLASMA MELTING METHOD OF ALUMINOSILICATE POWDERS

Ruslan Gafarov, Valentin Shekhovtsov, Oleg Volokitin, Gennady Volokitin
Tomsk State University of Architecture and Building,
2 Solyanaya Sq., Tomsk, Russia, greexrayne@gmail.com, shehovcov2010@yandex.ru, volokitin_oleg@mail.ru, vgg-tomsk@mail.ru

Mullite ceramic samples were obtained by plasma melting. As a material for melting, a powder mixture of boehmite and quartz sand was prepared in a stoichiometric ratio of Al_2O_3:SiO_2 equal to 3:2. The results of a morphological and phase study of the obtained samples with a content of up to 65% mullite are presented. Transition phase of kyanite was revealed in the region of mullite-glass boundaries.

Keywords: mullite; plasma; melting; aluminosilicates.

Введение

Муллит широко используется в области современной керамики из-за его превосходных физико-химических свойств, таких как высокая механическая прочность, отличная термическая стабильность, хорошая химическая стабильность и диэлектрические свойства [1-3]. Однако в природе муллит встречается крайне редко, поэтому его получение зависит от искусственного синтеза. В настоящее время промышленное получение муллита осуществляется в основном путем продолжительного прокаливания природных алюмосиликатных минералов или смесей технического глинозема и кварца при высоких температурах (1300~1600°C), что приводит к большим энергозатратам [4-7]. В данной работе приведена данные исследования исходных алюмосиликатных материалов, предложен альтернативный традиционному метод синтеза муллита путем прямого плазменного плавления и изучена морфология полученных керамических образцов.

Материалы и методы исследования

Для синтеза кристаллической фазы муллита в данной работе использовались порошок бемита и кварцевый песок. В качестве связующего был выбран водный 10% раствор силиката натрия, так как данное соединение не влияет на процесс кристаллизации фазы муллита [8]. Количество компонентов рассчитывали таким образом, чтобы после полного плавления получить образец со стехиометрическим соотношением Al_2O_3:SiO_2, равным 3:2, что соответствует муллиту.

Грануляция полученной смеси производилась вручную с помощью лабораторных сит (Вибротехник, Россия) с размером ячеек 2.5 мм.

Для определения фазового состава материалов был использован метод рентгенодифракционного анализа (РФА). Дифрактограммы получены на установке XRD-7000F (Shimadzu, Япония) в CuKα излучении.

Для повышения достоверности расшифровки дифрактограмм поиск составляющих фаз проводили с учётом исследования результатов морфологии и химического состава образцов, полученных на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-7500FA (JEOL, Япония) одновременно с энергодисперсионным элементным анализом (EDS) на приставке XFlash 6-60 (BRUKER, Германия).

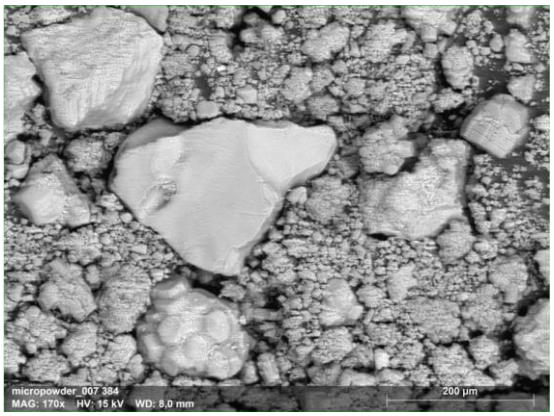
В качестве источника нагрева для плавления сырьевых материалов использовался электродуговой плазмотрон (ВПР-410, Россия), интегрированный в лабораторный стенд [9].

Результаты и их обсуждение

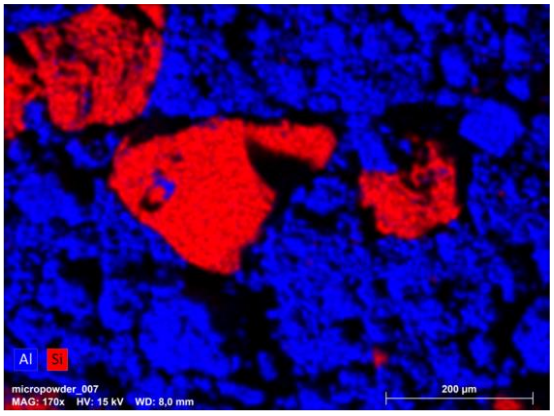
Микроскопические исследования порошкового материала, представленные на рисунке 1, *а* показали, что смесь представлена полидисперсным составом, встречаются агломераты с различной морфологией и широким разбросом по размерам. Крупные (более 100 мкм) частицы, в основном, относятся к оксиду кремния и имеют вид бесформенных осколков. Оксид алюминия присутствует в виде редких крупных (до 100 мкм) монокристаллов, а также пористых агломератов различных размеров, состоящих из субмикронных частиц-кристаллитов (рис. 1, *б*).

Образец, полученный плазменным плавлением подготовленных гранул, характеризуется достаточно однородной морфологией и наличием неравномерно распределённых по объёму пор микронных размеров.

Результаты расшифровки РФА, представленные на рисунке 2, показали наличие в материале образца 64.8 % ориентированного муллита ($Al_{4.83}Si_{1.193}O_{9.605}$) со средними размерами ОКР существенно больше 1 мкм, 28.9 % аморфной фазы – стекла, 5.5 % нанокристаллов кианита ($Al_2(SiO_4)O$) и менее 0.8 % субмикронного кристобалита.



(а)



(б)

Рис. 1. СЭМ-изображение (а) микропорошка с картой распределения основных элементов (б)

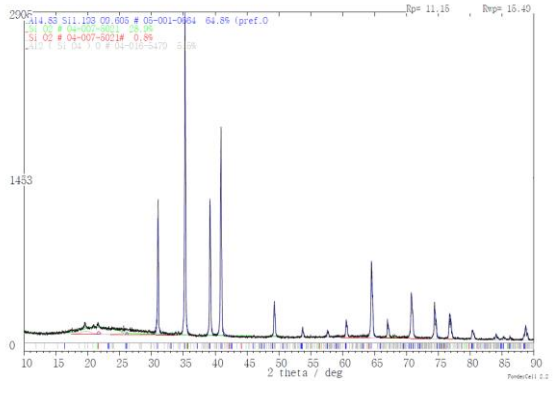


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма продукта плавления

Микроскопические исследования продукта плавления показали, что материал образца имеет резко гетерогенную и ани-

зотропную микроструктуру, состоящую из стеклянной матрицы сложного химического состава (с растворённым в ней алюминием и элементами примесей) и преимущественно ориентированных кристаллов муллита с широким разбросом по размерам, которые локализуются группами и плавно меняют свои средние размеры вдоль линии исследования в любом направлении. Указанные фазы можно различить морфологически на СЭМ-изображении поверхности (рис. 3, *а*).

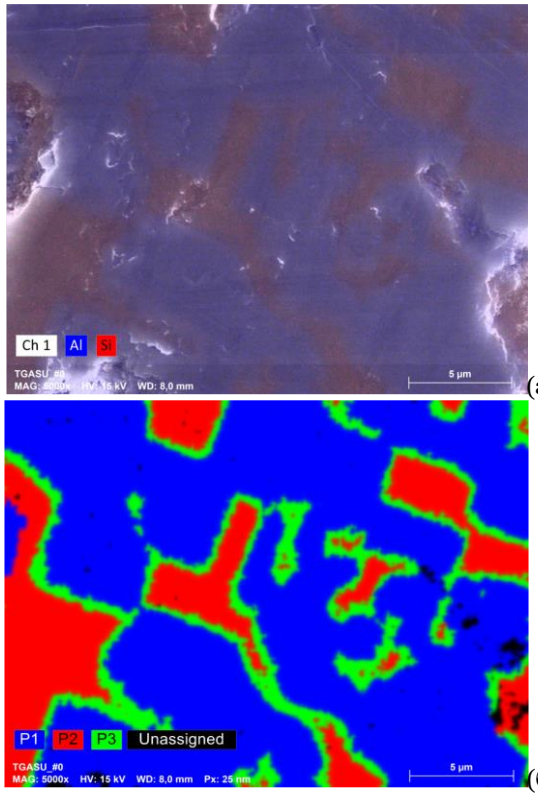


Рис. 3. СЭМ-изображение (а) и карта распределения фаз соединений на поверхности полученного образца (б) при высоком разрешении с расшифровкой содержания элементов по выявленным фазам: P1 – муллит; P2 – стеклофаза; P3 – кианит

Микроскопические исследования по карте распределения фаз соединений также позволили выявить фазу кианита, которая формируется как переходная на границах раздела между кристаллами муллита и фазой стекла (рис. 3, *б*). Фаза кристобалита химически неотличима от аморфного оксида кремния и не может быть обнаружена в объёме стекла методами EDS.

Заключение

Плавление смеси алюмосиликатных порошков плазменным методом позволяет получать керамические материалы с неоднородным распределением фазы муллита по площади образца.

Проведенное картирование матрицы синтезируемого образца показало наличие переходных участков в области границ муллит – стекло. Переходная граница состоит из кианита, что согласуется с результатами рентгенофазового анализа.

Исследование выполнено при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ FEMN-2022-0001 и гранта Президента РФ МК-66.2022.4).

Библиографические ссылки

1. Chakraborty K.A. Mullite Formations: Analysis and Applications. *Jenny Stanford Publishing*; 2021: 902 p.
2. Sandoval M.L., Camerucci M.A. Foaming performance of aqueous albumin and mullite-albumin systems used in cellular ceramic processing. *Ceramics International* 2014; (40): 1675-1686.
3. Schneider H., Schreuer J., Hildmann B. Structure and properties of mullite — a review. *Journal of the European Ceramic Society* 2008; 28(2): 329-344.
4. Wang S., Shen X.Q., Yao H.C., Li Z.J. Synthesis and sintering of pre-mullite powders obtained via carbonate precipitation. *Ceramics International* 2010; (36): 761-766.
5. Huang Z., Shen Z., Lin L., Nygren M., Jiang D. Spark-plasma-sintering consolidation of sic-whisker-reinforced mullite composites. *Journal of the American Ceramic Society* 2004; (81): 42-46.
6. Rajaei H., Mobasherpour I., Farvizi M., Zakeri M. Effect of mullite synthesis methods on the spark plasma sintering behaviour and mechanical properties. *Micro Nano Lett* 2016; (11): 465-468.
7. Ripin A, Mohamed F, Aman A. Synthesis of mullite (3Al2O32SiO2) from local kaolin for radiation shielding. *AIP Conference Proceedings* 2018; 1940(1): 020008.
8. Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г., Гафаров Р.Е. Синтез муллитсодержащей керамики в среде низкотемпературной плазмы. *Физика и химия стекла* 2022; 48(5): 630-634.
9. Волокитин О.Г., Шеховцов В.В., Гафаров Р.Е. Электроплазменная установка для получения микросфер на основе оксидных соединений. *Наука. Технологии. Инновации: Сборник научных трудов* 2019; (5): 27-30.

РЕЖИМЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР ИЗ ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМЕННОГО ИСТОЧНИКА ИОНОВ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ УПРАВЛЯЮЩЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

В.К. Гончаров, М.В. Пузырёв
Белорусский государственный университет,
Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко,
ул. Курчатова 7, Минск 220045, Беларусь, v.k.goncharov.39@gmail.com, puzyrev@bsu.by

Работа посвящена оптимизации режимов формирования наноструктур с помощью лазерно-плазменного источника ионов. Показано, что при малых ускоряющих потенциалах необходимо учитывать сопротивление нагрузки в цепи сетка-подложка. Найдены оптимальные условия для формирования наноструктур при пониженных потенциалах ускоряющего поля. На основе проведенных экспериментов оценена конструкционная (паразитная) емкость источника, которая составляет ~40 нФ. Это важно для проведения дальнейших исследований.

Ключевые слова: лазерная плазма; ионные пучки; наноструктуры.

REGIMES OF NANOSTRUCTURES FORMATION FROM A LASER-PLASMA ION SOURCE AT LOW POTENTIALS OF THE CONTROLLING ELECTRIC FIELD

V.K. Goncharov, M.V. Puzyrev
Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Belarusian State University,
7 Kurchatova Str., 220045 Minsk, Belarus, v.k.goncharov.39@gmail.com, puzyrev@bsu.by

The work is devoted to the optimization of the regimes nanostructures formation of using a laser-plasma source of ions. It is shown that at low accelerating potentials it is necessary to consider the load resistance in the interval the grid-substrate. The optimal conditions for the nanostructures formation at reduced potentials of the accelerating field have been found. The structural (parasitic) capacitance of the source was estimated on the basis of these experiments. It is ~40 pF. This is important for further research.

Keywords: laser plasma; ion beams; nanostructures.

Введение

В [1] было предложено для формирования наноструктур использовать лазерно-плазменный источник ионов. Этот источник при различных величинах управляющих электрических полей в большом динамическом диапазоне позволяет без разгерметизации вакуумной камеры последовательно производить очистку поверхности подложки, создание в ней псевдодиффузного слоя материала лазерной мишени и его нанесения на подготовленную поверхность. Процесс напыления нанопокрытия как правило происходит при пониженных управляющих потенциалах электрических полей. В [2] было замечено, что при малых электрических полях, ускоряющих ионы, на подложке происходит ограничение длительности импульса первоначального ионного тока, что существенно снижает КПД процесса формирования наноструктур на поверхности подложки. Для выяснения этого вопроса и для оптимизации процесса формирования наноструктур при малых значениях управляющих электрических полей был поставлен эксперимент.

Экспериментальное оборудование

Воздействие на мишень из алюминия марки А7 производилось излучением лазера YAG: Nd^{3+} LS-2137 фирмы Lotis –

TII. Измерения производились с помощью осциллографа Tektronix TDS 2022B.

Электрическая схема эксперимента изображена на рис. 1.

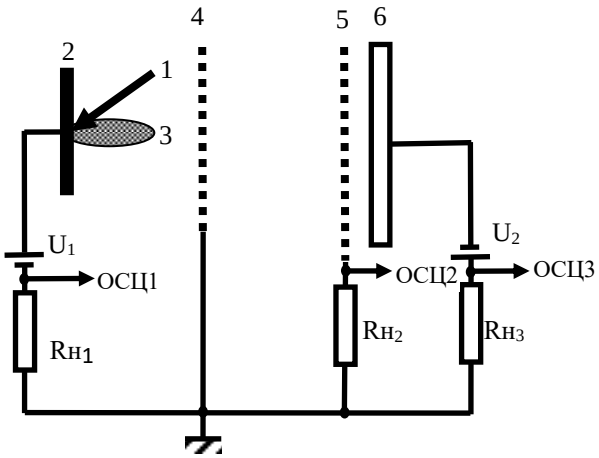


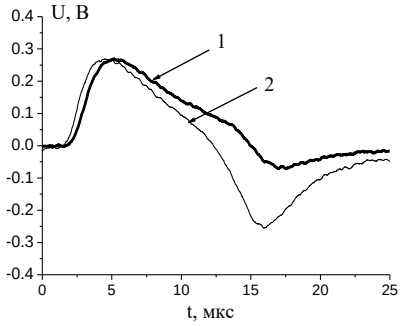
Рис. 1. Электрическая схема эксперимента: 1 – лазерное излучение; 2 – лазерная мишень; 3 – эрозионный плазменный факел; 4 – сетка; 5 – зонд; 6 – подложка; ОСЦ 1, ОСЦ2, ОСЦ3 – сигналы, снимаемые на каналы осциллографа; U_1 и U_2 – независимые источники питания

В обычную схему лазерно-плазменного источника для формирования наноструктур с использованием ионных потоков [1] внесен дополнительный зонд, расположенный перед подложкой на расстоянии 1 см. Зонд представляет собой сетку с прозрачностью 90% площадью равной площади подложки.

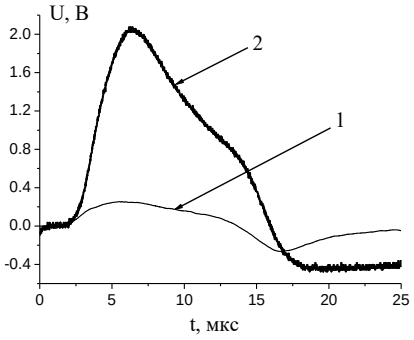
В эксперименте расстояние между лазерной мишенью и подложкой составляло 12 см, управляющая сетка располагалась посередине. Плотность мощности воздействующего лазерного излучения на мишень составляла $q=4.5\cdot10^8$ Вт/см^2. Для формирования потока ионов после управляющей сетки на нее подавался отрицательный потенциал по отношению к мишени 30 В. В качестве подложки использовалась пластина из меди. В [2] сопротивления нагрузки во всех цепях были 390 Ом. В настоящей работе сопротивление нагрузки в цепи управляющей сетки составляло 390 Ом. В цепи зонда 50 Ом, в цепи подложки изменялось и составляло: 50 Ом, 390 Ом, 1.6 кОм.

Результаты и их обсуждение

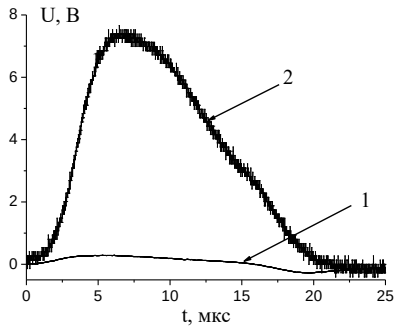
Как видно из рис. 2(а), когда сопротивления нагрузки в цепи зонда и подложки равны 50 Ом наблюдается следующая картина. Первоначально ток на нагрузках и зонда и подложки растет и в момент ~7 мкс достигает максимума, после чего уменьшается вплоть



(а)



(б)



(в)

Рис. 2. Потенциалы на зонде (1) и подложке (2) в зависимости от времени при различных нагрузочных сопротивлениях на подложке: (а) – 50 Ом; (б) - 390 Ом; (в) - 1.6 кОм

до 0 (~15 мкс), затем начинает течь в противоположную сторону. Это можно объяснить тем, что поверхности зонда и подложки быстро заряжаются потоком ионов в дальнейшем начинают отражать последующие подлетевшие ионы.

С точки зрения основ импульсной техники [3] это можно объяснить прохождением импульса тока через дифференцирующую цепочку RC. Где в нашем случае R – сопротивление нагрузки, а C – это конструкционная (паразитная емкость) лазерно-плазменного источника ионов (его конструкция и взаимное расположение мишени, сетки, подложки по отношению к друг другу и по отношению к системе вакуумной камеры). В этом случае потенциал на нагрузке $U_н$ определяется соотношением: $U_н = U_0 - U_0\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$, где U_0 – максимальный потенциал между сеткой и подложкой, определяемый кинетической и потенциальной энергией ионов, t – текущее время, $\tau = R_н C_н$; $C_н$ – паразитная емкость конструкции. Исходя из этого соотношения видно, что для устранения дифференцирующего эффекта необходимо увеличить сопротивление нагрузки подложки. На рис. 2(б) представлены кривые потенциала на нагрузках зонда (50 Ом) и подложки (390 Ом). Как видно из рисунка дифференцирующий эффект заметно меньше. На рис. 2(в) представлены кривые потенциалов на нагрузках зонда (50 Ом) и подложки (1.6 кОм). Как видно из рисунка при нагрузке на подложке 1.6 кОм искажения первоначальной формы импульса ионного тока практически не заметно. Согласно [3] такая ситуация соответствует соотношению $\tau = RC \geq T_и$, где R – сопротивление нагрузки, C – паразитная емкость, $T_и$ – длительность импульса ионного потока. Исходя из этого соотношения была оценена паразитная емкость конструкции лазерно-плазменного источника ионов для формирования наноструктур паразитная емкость составляет ~40 нФ. Это очень важно для проведения дальнейших исследований.

Заключение

Таким образом, показано, что используя лазерно-плазменный источник при пониженных потенциалах ускоряющего поля, в том числе и без него, для оптимизации процессов формирования наноструктур следует учитывать величину нагрузочного сопротивления в цепи подложки.

В результате проведенных экспериментов оценена паразитная емкость конструкции источника, что важно для проведения дальнейших исследований

Библиографические ссылки

1. Устройство управления параметрами эрозионного лазерного факела в вакууме для осаждения наноструктурированных покрытий на различные материалы: пат. 12575 Респ. Беларусь *МПК C 23C 14/00* (2006.01), *C 23C 28/00* (2006.01) / Гончаров В.К., Пузырев М. В., Ступакевич В.Ю. Афіцыйны бюлетэнь. Вынаходствы. Карысныя мадэлі. Прамысловыя ўзоры. Тапалогіі інтэгральных мікрасхем / Нацыянальны цэнтр інтэлектуальнай уласнасці. 2021. № 2. С. 72.
2. Гончаров В.К., Пузырев М.В., Ступакевич В.Ю. Физические процессы в лазерном источнике ионов алюминия с управляемой энергией для нанесения нанопленок. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика* 2017; (3): С.79-87.
3. Ицхоки Я.С. Импульсные устройства. Москва: Советское радио; 1959. 727 с.

ИМПУЛЬСНОЕ РЕАКТИВНОЕ МАГНЕТРОННОЕ НАПЫЛЕНИЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЛЕНОК ОКСИДА ВАНАДИЯ

А.И. Занько[1)], Д.А. Котов[2)], В.В. Колос[1)], К.Т. Логунов[2)], Н.В. Леонович[2)]
[1)]*ОАО «ИНТЕГРАЛ» - управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ», ул. Казинца 121А, Минск 220108, Беларусь, zanko.andrei@inbox.ru, vvkolos@integral.by*
[2)]*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки 6, Минск 220013, Беларусь, kotov@bsuir.*by, *constantalog@yandex.by, nickxz51@gmail.com*

Представлены результаты по получению термочувствительных пленок оксида ванадия (VO_x) методом импульсного реактивного магнетронного распыления мишени из ванадия для их применения в микроболометрах. Установлены зависимости удельного электрического сопротивления, температурного коэффициента электрическиого сопротивления (ТКС) и изменения структуры пленок от процентного содержания кислорода ($K(O_2)$) и частоты отрицательных импульсов при температуре подложки от 300 до 400 ℃. Установлено, что в общем случае, удельное сопротивление оксида ванадия, ТКС и размер зерна пленок VO_x увеличиваются с увеличением частоты импульсов. Средние значения ТКС пленок VO_x находились в диапазоне от 1.2 до 2.4 %/℃ при значениях удельного сопротивления 0.1-120 Ом·см. При более высоких температурах подложки как правило формируются пленки VO_x с меньшим удельным сопротивлением. Однако ТКС при этом имеет более сложный характер зависимости, но в общем виде сохраняется принцип более высоких ТКС при более высоких удельных сопротивлениях. Повышение частоты отрицательных импульсов приводит к увеличению удельного сопротивления и размера зерен в пленках VO_x.

Ключевые слова: оксид ванадия; температурный коэффициент сопротивления; термочувствительные пленки; магнетронное напыление; частота импульсов; микроболометр.

PULSED REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING OF THERMOSENSITIVE VANADIUM OXIDE FILMS

Andrei Zanka[1)], Dmitriy Kotov[2)], Vladimir Kolos[1)], Konstantin Logunov[2)], Nikita Leonovich[2)]
[1)]*JSC «INTEGRAL» – «INTEGRAL» Holding Managing Company, 121A Kazintsa Str., 220108 Minsk, Belarus, zanko.andrei@inbox.ru, vvkolos@integral.by*
[2)]*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6 P. Brovki Str., 220013 Minsk, Belarus, kotov@bsuit.*by, *constantalog@yandex.by, nickxz51@gmail.com*

The results of obtaining thermosensitive vanadium oxide (VO_x) films by pulsed reactive magnetron sputtering from a vanadium target for their use in microbolometers are presented. The dependences of the electrical resistivity, the temperature coefficient of electrical resistance (TCR) and changes in the structure of films on the percentage of oxygen ($K(O_2)$) and the frequency of negative pulses at the substrate temperature from 300 to 400 ℃ are established. The resistivity of vanadium oxide, TCR and the grain size of VO_x films increases with increasing pulse frequency. The average values of the TCR of VO_x films were in the range from 1.2 to 2.4%/℃ at resistivity values of 0.1-120 Ohms·cm. At higher temperatures of the substrate, VO_x films with lower resistivity are usually formed. At the same time, the TCR has a more complex nature of dependence, but in general the principle of higher TCR at higher resistivity remains. An increase in the frequency of negative pulses leads to an increase in the resistivity and grain size in VO_x films.

Keywords: vanadium oxide; temperature coefficient of resistance; thermosensitive films; magnetron sputtering; pulse frequency; microbolometer.

Введение

Одним из наиболее часто используемых термочувствительных материалов в неохлаждаемых микроболометрах является оксид ванадия (VO_x) в виде тонкой пленки [1, 2]. Его активное использование обусловлено возможностью получения пленок с высоким температурным коэф-

фициентом электрического сопротивления (ТКС), около 2 %/℃ и более, при относительно невысоком удельном сопротивлении 0.1 – 10 Ом·см и низкой величине уровня шума 1/f.

Однако при интеграции с кремниевой КМОП технологией для создания МЭМС устройства пленки VO_x могут подвергаться температурным воздействиям от 250 ℃ и более. В то время, как в наших работах [3, 4] было показано, что аморфные пленки VO_x, с необходимыми электрическими параметрами, сформированные при температуре в диапазоне 25 - 50 ℃ имеют невысокую термостабильность, что критически важно для болометра. Поэтому в этой работе мы исследовали электрические параметры и структуру пленок VO_x, нанесенных на нагретые до 300-400 ℃ подложки.

Методика эксперимента

Пленки VO_x формировались методом импульсного магнетронного распыления ванадиевой мишени в смеси газов Ar/O_2 на подложках кремния с диоксидом. Нанесение пленок VO_x проводилось при мощности распыления 300 Вт, частоте отрицательных импульсов 100-300 кГц, температуре подложки 300-400 ℃ и варьировании процентного содержания кислорода в смеси газов Ar/O_2 ($K(O_2)$). Удельное сопротивление пленок VO_x рассчитывалось перемножением их толщины на поверхностное сопротивление измеренное четырехзондовым методом. Определение значений ТКС проводилась аппроксимацией экспоненциальной функции полученной зависимости поверхностного сопротивления пленок VO_x от температуры.

Результаты и их обсуждение

Стоит отметить, что ТКС при 25 ℃, который, как правило, чаще приводят в литературных источниках, был всегда больше усредненного ТКС в диапазоне 25-85 ℃ на 0.2-0.3 %. Полученные зависимости усредненных значений ТКС и ρ пленок VO_x от $K(O_2)$ при температурах подложки 300 °C, 350 °C, 400 °C и частоте отрицательных импульсов 100 кГц представлены на рис. 1.

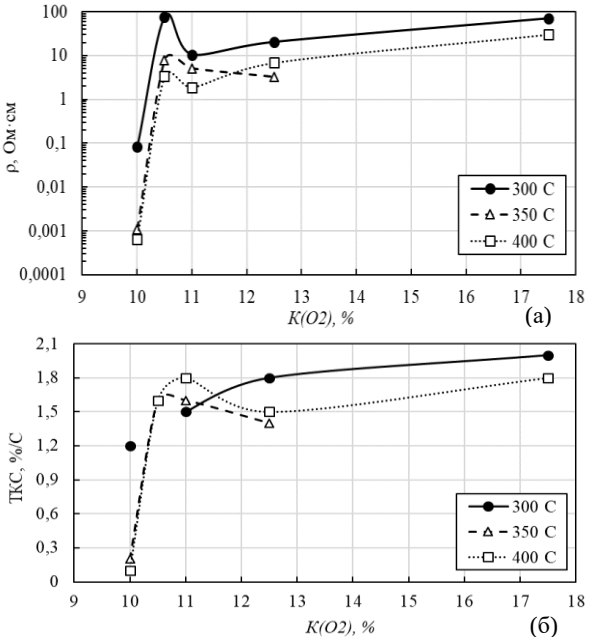


Рис. 1. Зависимость ТКС и ρ пленок VOx от $K(O_2)$ при 100 кГц и температуре подложки 300 °C, 350 °C и 400 °C: а – удельное сопротивление (ρ); б – ТКС

Как видно из рис. 1, удельное сопротивление и ТКС имеет сложный характер зависимости от $K(O_2)$. Напыление на подложки с более высокой температурой формирует пленки с более низким удельным сопротивлением. Пленки с наиболее требуемыми удельным сопротивлением и ТКС при $K(O_2)$ 11 % и температуре подложки 400 °C.

На рис. 2 представлены РЭМ изображения морфологии поверхности пленок VO_x, нанесенных при различном $K(O_2)$ и температуре подложки при частоте импульсов 100 кГц. С увеличением $K(O_2)$ от 10 до 17.5 % и температуре подложки 300 °C наблюдается увеличение размеров кристаллитов в пленке, и они приобретают вытянутую форму. В пленках, наносимых при температуре подложки 400 °C, по мере увеличения $K(O_2)$ от 10 % до 12.5 % увеличивается размер кристаллитов и изменяется их форма с вытянутых овальных к шаровидным. При $K(O_2)$ 12.5 % и температуре подложки 400 °C пленка оксида

ванадия приобретает развитый рельеф с размером кристаллитов до 100 нм. Нужно отметить, что именно пленки, имеющие равномерную мелкокристаллическую структуру, в наибольшей степени удовлетворяют требованиям по ρ и ТКС.

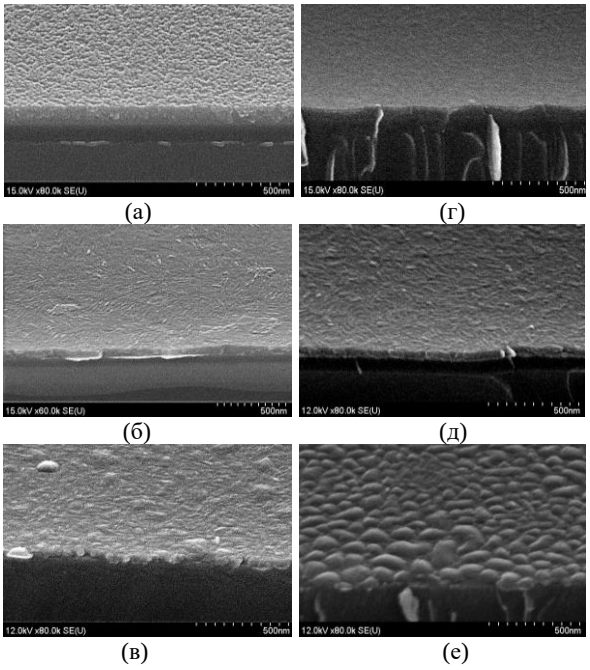


Рис. 2. РЭМ изображения пленок VO_x, нанесенных при 100 кГц, температуре подложки и содержании кислорода в смеси газов Ar/O_2: а – 10 % 300 °С; б – 11 % 300 °С; в – 12.5 % 300 °С; г – 10 % 400 °С; д – 11 % 400 °С %; е– 12.5 % 400 °С

На рис. 3 представлены результаты исследований влияния частоты отрицательных импульсов (100 - 300 кГц) при длительности положительного импульса 1 мкс и температуре подложки 300 ℃ на изменение ТКС и ρ получаемых пленок VO_x, из которых видно, что удельное сопротивление оксида ванадия и ТКС увеличивается с увеличением частоты импульсов при одинаковом $K(O_2)$. При повышении частоты импульсов увеличивается ток ионов, бомбардирующих растущую пленку на подложке, что приводит к повышению энергии адатомов на подложке и формированию VO_x фазового состава высших оксидов, которые имеют более высокие удельные сопротивления. При этом зависимости удельного сопротивления от $K(O_2)$ при частотах импульсов в диапазоне от 100 до 300 кГц имеет резкий переход от низких 0,001 - 0,1 Ом·см к высоким 10 - 100 Ом·см значениям удельного сопротивления. Резкий переход происходит в узком, порядка 1 %, диапазоне изменения $K(O_2)$. Зависимость ТКС от $K(O_2)$, как можно наблюдать на рис. 3, имеет подобный характер. При частоте импульсов 100-200 кГц ТКС не превышает 2 %/°С. При частоте импульсов 300 кГц с повышением $K(O_2)$ от 6 до 8 % и наблюдается снижение как ρ, так и ТКС. Наиболее высокий ТКС равный 2.4 %/°С достигается при частоте 300 кГц и удельным сопротивлением 112.6 Ом·см.

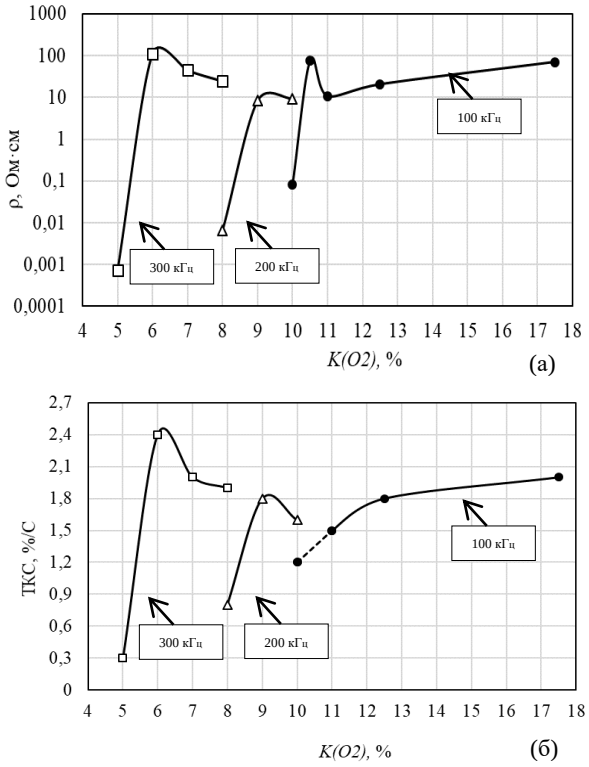


Рис. 3. Зависимость ρ и ТКС пленок VOx нанесенных от K(O2) при температуре подложки 300 °С и частоте отрицательных импульсов 100 кГц, 200 кГц и 300 кГц: а – удельное сопротивление; б – ТКС

На рис. 4 и в таблице 1 показано изменение морфологии поверхности пленок оксида ванадия от $K(O_2)$ и частоты отрицательных импульсов 200-300 кГц при температуре подложки 300 ℃. Как мы можем видеть, с повышением частоты отрицательных импульсов наблюдаются значительные изменения зависимостей

ТКС и ρ, вследствие изменения структуры получаемой пленки.

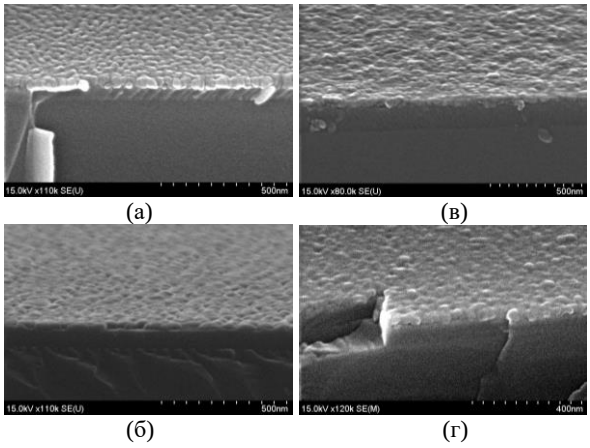


Рис. 4. РЭМ изображения пленок VOx, нанесенных при $K(O_2)$ и частоте отрицательных импульсов: а – 9 % 200 кГц; б – 10 % 200 кГц; в – 6 % 300 кГц; г – 8 % 300 кГц

Таблица 1. Структурные и электрофизические параметры VO_x

F, кГц	$K(O_2)$, %	Размер зерен VO_x, нм	ρ, Ом·см	ТКС, %/°С
100	10	14	0.08	1.2
	11	38x10	10.5	1.5
	12,5	35x20	20.4	1.8
	18	42x17	70.2	2.0
200	8	<10	0.008	0.8
	9	35x33	8.4	1.8
	10	50x50	9.4	1.6
300	5	<10	0.0007	0.3
	6	28x25	112.6	2.4
	7	29x29	44.5	2.0
	8	35x35	24.5	1.9

При частоте импульсов 100-200 кГц с повышением $K(O_2)$ увеличивается размер зерна, удельное сопротивление и ТКС. А при частоте импульсов 300 кГц с повышением $K(O_2)$ размер зерна так же увеличивается, но удельное сопротивление и ТКС в начале возрастает и затем снижается при $K(O_2)$ 6-8 %. С повышением частоты импульсов, при одинаковом $K(O_2)$, размер зерен в пленке увеличивается. Структура кристаллитов пленок VO_x, напыленных с частотой импульсов 200-300 кГц, имеет более округлую форму, чем при частоте импульсов 100 кГц. По-видимому, размер и форма кристаллитов пленки влияет на величину удельного сопротивления и ТКС.

Заключение

В результате проведенных исследований нами были установлены эффективные режимы получения термочувствительных пленок VO_x для использования их в микроболометрах. Наиболее подходящая комбинация удельного сопротивления 1.9 Ом·см и ТКС 1.8 %/°С, была получена при $K(O_2)$ 11 %, частоте отрицательных импульсов 100 кГц и температуре подложки 400 °С.

Библиографические ссылки

1. Niklaus F., Vieider C., Jakobsen H. MEMS-based uncooled infrared bolometer arrays: a review. *Proc. SPIE 6836, MEMS/MOEMS Technologies and Applications III, 68360D* (4 January 2008).
2. Кульчицкий Н.А., Наумов А.В., Старцев В.В. Рынок неохлаждаемых микроболометров для ИК-камер: тенденции и перспективы. *Экономика НТБ* 2019; (1): 156-164.
3. Занько А.И., Котов Д.А., Голосов Д.А., Колос В.В., Ковальчук Н.С. Влияние отжига на электрофизические свойства пленок оксида ванадия, полученных магнетронным распылением. Материалы 2-й международной научно-технической конференции «Опто-, микро- и свч-электроника - 2022». (21-23 сентября 2022 года), г. Минск: НАНБ; 2022. С.10.
4. Нгуен Т.Д., Занько А.И., Голосов Д.А., Завадский С.М., Мельников С.Н., Колос В.В. и др. Влияние отжига на структурно-фазовые и электрофизические свойства пленок оксида ванадия. *Доклады БГУИР* 2021; 19(3): 22-30.

РЕНТГЕНОВСКИЕ И ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭМИССИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ С ПОВЕРХНОСТЕЙ ДЕНТАЛЬНЫХ ИМПЛАНТАТОВ

Д.А. Золотов[1)], И.Г. Дьячкова[1)], О.М. Жигалина[1)], Д.Н. Хмеленин[1)], В.В. Лабис[2)]
[1)]*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Ленинский пр. 59, Москва 119333, Россия, zolotovden@crys.ras.ru, sig74@mail.ru, zhigal@crys.ras.ru, xorunn@gmail.com*
[2)]*Московский государственный медико-стоматологический университет им. А.И. Евдокимова, Делегатская ул. 20/1, Москва127473, Россия, varvara2001@mail.ru*

В работе проведены исследования поверхности нескольких систем дентальных имплантатов, а также наноразмерных металлсодержащих частиц, выделенных из тканей, окружающих дентальные имплантаты. Структуру поверхности имплантатов, элементный и фазовый состав частиц и их расположение в грануляционной ткани изучали методами рентгеновской томографии, рентгенофлуоресцентного анализа, просвечивающей и растровой электронной микроскопии. Установлено присутствие в мягких тканях частиц микронного и субмикронного размеров. Установлено, что элементный состав обнаруженных частиц более разнообразен, чем состав дентальных имплантатов, заявленный производителем. Встречаются такие элементы, как Si, P, S, Ca, Ti, Co, Ni, Zn, Sr, Br и др.

Ключевые слова: рентгеновская микротомография; электронная микроскопия; дентальные имплантаты; нано- и микроразмерные металлические частицы.

X-RAY AND ELECTRON MICROSCOPIC STUDIES OF METAL PARTICLE EMISSION FROM DENTAL IMPLANT SURFACES

Denis Zolotov[1)], Irina Dyachkova[1)], Olga Zhigalina[1)], Dmitriy Khmelenin[1)], Varvara Labis[2)]
[1)]*FSRC «Crystallography and Photonics» RAS, 59 Leninsky Ave., 119333 Moscow, Russia, zolotovden@crys.ras.ru, sig74@mail.ru, zhigal@crys.ras.ru, xorunn@gmail.com*
[2)]*A.I. Yevdokimov Moscow State University of Medicine and Dentistry, 20/1 Delegatskaya Str., 127473 Moscow, Russia, varvara2001@mail.ru*

In this work we studied the surface of several dental implant systems as well as nanoscale metal-containing particles isolated from the tissues surrounding the dental implants. The implant surface structure, elemental and phase composition of the particles and their arrangement in the granulation tissue were studied by X-ray tomography, X-ray fluorescent analysis, transmission and scanning electron microscopy. The presence of micro scale and submicroscale particles in soft tissues was determined. It was found that the elemental composition of the detected particles is more diverse than the composition of dental implants declared by the manufacturer. The elements such as Si, P, S, Ca, Ti, Co, Ni, Zn, Sr, Br, etc. are found.

Keywords: X-ray microtomography; electron microscopy; dental implants; nano- and microscale metal particles.

Введение

Возникновение воспалительных осложнений при долгосрочном периоде функционирования дентальных имплантатов в полости рта пациентов связывают с развитием таких патологических состояний как мукозит и периимплантит. Патогенез данных осложнений дентальной имплантации остается неизученным с точки зрения роли иммунологической составляющей в механизме развития острого и хронического воспаления, что требует в свою очередь проведения научных исследований, направленных на выявление истинных биологически обоснованных причин. Основные причины данных воспалительных осложнений соотносят с бактериальным микроокружением, образующим биопленку на поверхности дентального имплантата в полости рта пациента, неадекватным распределением функциональной нагрузки при изготовлении и использовании ортопедической конструкции и другими причинами. Роль эмиссии

наноразмерных металлических частиц, расположенных в окисном слое дентальных имплантатов, изготовленных на основе титана, и их участие в долгосрочном межтканевом взаимодействии до сих пор изучены не были.

Изучение структуры поверхности как самих дентальных имплантатов, так и элементного состава металлических частиц, накапливающихся в тканях и вызывающих асептическое воспаление в костном ложе, связанное с неспособностью макрофагального звена иммунной системы к их адекватной утилизации, делает возможным вторичное проникновение бактерий в зону периимплантатного ложа и возникновение бактериального инфицирования. Становится актуальным изучение характера наноразмерных частиц, полученных при обработке поверхностей и сравнительная характеристика систем дентальных имплантатов, а также понимание персонификации вероятности развития мукозитов и, следовательно, периимплантитов при наличии генетически-опосредованных дефектов врожденного иммунитета [1-4].

Методика эксперимента

Микротомографические исследования биоптатов (образцов грануляционной ткани в области прилегания дентального имплантата) проводили на рентгеновском микротомографе “TOMAC”. В качестве источника использовалась стандартная рентгеновская трубка. Характеристическая линия MoKα (энергия 17.5 кэВ) выделялась с помощью кристалла-монохроматора. Излучение регистрировалось двумерным CCD-детектором прямого счета XIMEA xiRay11 с размером пикселя 9×9 мкм. Система формирования рентгеновского пучка состояла из блока щелей, кристалла-монохроматора и вакуумного коллиматора. В каждом эксперименте измеряли 400 проекций с шагом 0.5°. Обработку томографических данных проводили алгебраическим методом реконструкции (CGLS).

Результаты и их обсуждение

Результаты томографических измерений грануляционной ткани представлены на рис. 1. Объемная структура ткани однородна, однако обнаружены инородные включения повышенной плотности размерами несколько десятков микрон (рис. 1).

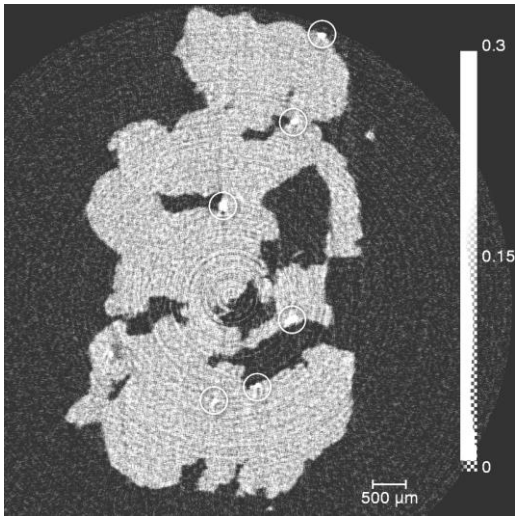


Рис. 1. Пример томографического сечения мягкотканого биоптата. Отмечено присутствие микровключений. Справа представлена шкала линейного коэффициента поглощения в мм$^{-1}$

На основании анализа коэффициента поглощения можно предположить, что более крупные включения, являются, по-видимому, гидроксиапатитом. Для идентификации мелких включений, имеющих больший коэффициент поглощения, образцы мягкотканных биоптатов исследовались с помощью метода рентгенофлуоресцентного анализа с использованием с использованием энергодисперсионного детектора Amptek X-123SDD. Расшифровка полученных спектров показала наличие в составе биоптата следующих элементов: Si, P, S, Ca, Ti, Co, Ni, Zn, Sr, Br.

Структуру поверхности имплантатов изучали методами растровой электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, просвечивающей растровой микроскопии с z-контрастом, электронной дифракции и энергодисперсионного анализа с использованием растрового электронного микроскопа Quanta200-3D, просвечивающего элек-

тронного микроскопа с полевой эмиссией FEI Osiris при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Результаты исследования поверхностей дентальных имплантатов разных систем производителей показали существенные различия качества обработки их поверхности. При этом основной элементный состав поверхности с таким рельефом: Ti, O, Ca, P, C, V. Судя по количественному составу основными элементами являются титан и кислород, образующие оксид титана.

Для подтверждения эмиссии частиц с поверхности каждый имплантат помещали в пробирку с бидистиллированной водой для приготовления супернатантов. Далее пробирки подвергали ультразвуковому воздействию с частотой 35 кГц в течение нескольких минут с целью имитации механического воздействия на имплантат в процессе его использования.

В составе супернатантов было обнаружено, что размер частиц колеблется от десятков нанометров до одного микрона. В составе частиц обнаружены такие элементы, как титан, железо, алюминий, кремний, кислород. По-видимому, данные элементы образуют химические соединения, наиболее вероятно – оксиды алюминия, кремния или железа.

Заключение

Таким образом, методами рентгеновской микротомографии, рентгенофлуоресцентного анализа и просвечивающей электронной микроскопии подтверждены как свободная эмиссия наноразмерных частиц с поверхности окисного слоя сертифицированных медицинских изделий, так и выход наноразмерных и микроразмерных частиц при имитации физической нагрузки. Был проанализирован элементный состав дентальных имплантатов. Показано, что покрытия имплантатов не исключают выхода частиц с внутренней структуры самого медицинского изделия. Кроме того, обнаружено несоблюдение элементного состава отдельных сертифицированных медицинских изделий. Сделан вывод о накопительном эффекте нано- и микрочастиц в мягкотканных компонентах костного ложа, что указывает на повышение вероятности возникновения персонифицированных воспалительных осложнений. Полученные результаты позволят усовершенствовать поверхности сертифицированных медицинских изделий, и, кроме того, разработать протоколы профилактики и лечения воспалительных осложнений в области дентальных имплантатов, учитывая возможность эмиссии частиц с их поверхности.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. Электронно-микроскопические исследования выполнены на оборудовании ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

Библиографические ссылки

1. Labis V., Bazikyan E., Zhigalina O., Sizova S., Oleinikov V., Khmelenin D. et al. Assessment of dental implant surface stability at the nanoscale level. *Dental Materials*. 2022: 38(6): 924-934.
2. Labis V., Bazikyan E., Sizova S., Oleinikov V., Trulioff A., Serebriakova M. et al. Immunopathological Inflammation in the Evolution of Mucositis and PeriImplantitis. *International Journal of Molecular Sciences* 2022; 23(24): 15797.
3. Labis V., Bazikyan E., Demin D., Dyachkova I., Zolotov D., Volkov A. et al. Cell-Molecular Interactions of Nano- and Microparticles in Dental Implantology. *International Journal of Molecular Sciences* 2023; 24(3): 2267.
4. Labis V., Bazikyan E., Sizova S., Oleinikov V., Trulioff A., Serebriakova M. et al. Emission and Migration of Nanoscale Particles during Osseointegration and Disintegration of Dental Implants in the Clinic and Experiment and the Influence on Cytokine Production. *International Journal of Molecular Sciences* 2023; 24(11): 9678.

СТАТУС РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЕКТА СОЗДАНИЯ ИСТОЧНИКА СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ЦКП «СКИФ» В НАУКОГРАДЕ КОЛЬЦОВО НОВОСИБИРСКОЙ ОБЛАСТИ

Я.В. Зубавичус[1)], Е.Б. Левичев[1)], В.И. Бухтияров[2)]
[1)]*Центр коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов (ЦКП «СКИФ»), пр. Никольский 1, р.п. Кольцово 630559, Новосибирская обл., Россия, ya.v.zubavichus@srf-skif.ru; levichev@srf-skif.ru*
[2)]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (ИК СО РАН), пр. Академика Лаврентьева 5, Новосибирск 630090, Россия, vib@catalysis.ru*

В статье представлена последняя информация о ходе создания источника синхротронного излучения поколения 4+ ЦКП «СКИФ» в наукограде Кольцово Новосибирской области. На строительной площадке активно идет строительство 34 зданий и сооружений на площади более 30 га. По состоянию дел на июль 2023 года оборудование инжекционного комплекса готово более чем на 95%, а оборудование основного накопителя – более чем на 55%. Заключены контракты на конструирование и изготовление оборудования экспериментальных станций. Срок создания объекта – декабрь 2024 года. Обсуждается концепция научной программы ЦКП «СКИФ», а также планы по созданию экспериментальных станций второй очереди.

Ключевые слова: синхротронное излучение; ускорительный комплекс; экспериментальные станции; научная программа.

SYNCHROTRON RADIATION SOURCE SKIF IN SCIENCE CITY OF KOLTSOVO IN NOVOSIBIRSK REGION: PROJECT IMPLEMENTATION STATUS

Yan Zubavichus[1)], Eugene Levichev[1)], Valerii Bukhtiyarov[2)]
[1)]*Synchrotron Radiation Facility SKIF, 1 Nikolskii Ave., 630559 Koltsovo, Novosibirsk Region, Russia, ya.v.zubavichus@srf-skif.ru levichev@srf-skif.ru*
[2)]*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 5 Acad. Lavrentiev Ave., 630090 Novosibirsk, Russia, vib@catalysis.ru*

Synchrotron Radiation Facility SKIF is a new large-scale research infrastructure project currently underway in the Science City Koltsovo, 15 km apart from Novosibirsk. The 3 GeV electron storage ring designed by specialists from the Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS will provide the record low emittance of 75 pm·rad by the date of scheduled commissioning in December, 2024.

The SRF SKIF will become a national-level multidisciplinary research and innovative centre. Key directions of the scientific program to be deployed at the SRF SKIF will encompass biomedicine, green technologies in chemistry and energetics, advanced engineering materials and mechanical engineering technologies.

Keywords: synchrotron radiation; accelerator storage complex; beamlines; scientific program.

Введение

Синхротронное излучение (СИ) является эффективным и универсальным инструментом для широкого спектра исследований, а также для технологических применений в различных областях науки и техники [1]. В качестве источников СИ используются циклические накопители электронов с характерной энергией несколько ГэВ и длиной орбиты от нескольких сотен метров до нескольких километров. В таких установках интенсивные (с током в несколько сотен миллиампер) пучки заряженных частиц, обладающие очень малым фазовым объемом – эмиттансом, двигаясь в поперечном магнитном поле, создают мощное и яркое излучение, которое через фронтенды по каналам вы-

вода поступает на размещенные вдоль периметра экспериментальные станции для реализации различных рентгеновских методов – спектроскопии, дифракции и рассеяния, микроскопии, томографии и пр.

В настоящее время в мире работает более 60 источников СИ, на которых проводят передовые междисциплинарные исследования в области физики, химии, биологии, медицины, геологии, археологии, материаловедения и пр.

Основная часть

Центр коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов» (ЦКП «СКИФ») – это источник синхротронного излучения поколения 4+, создаваемый в Наукограде Кольцово под Новосибирском. ЦКП «СКИФ» представляет собой сложный инженерный комплекс из 34 зданий и сооружений, размещаемых на площади около 30 га [2]. Сконструированный специалистами ИЯФ СО РАН инжекционный комплекс ЦКП «СКИФ» включает линейный ускоритель электронов с энергией 200 МэВ и бустерный синхротрон периметром 158.7 м на полную энергию 3 ГэВ. Магнитная структура основного накопительного кольца периметром 476 м будет обеспечивать рекордно малый горизонтальный натуральный эмиттанс около 75 пм·рад.

В настоящее время силами АО «Концерн Титан-2» ведутся строительные работы на стройплощадке (рис. 1). По графику производства работ к концу 2023 года должны быть завершены виброзащищенные фундаменты зданий инжектора и накопителя. Должна быть обеспечена строительная готовность корпуса инженерного обеспечения, корпуса стендов и испытаний, административного корпуса и ряда других. Монтаж технологического оборудования начнется в мае-июле 2024 года.

Вокруг основного накопителя могут быть размещены до 30 разнопрофильных экспериментальных станций, включая 14 станций, использующих излучение из



Рис. 1. Вид на строительную площадку ЦКП «СКИФ» (июль 2023 года)

специализированных многополюсных магнитных устройств – вигглеров и ондуляторов, и 16 станций, использующих излучение поворотных магнитов 0.52 и 2.05 Тл. К декабрю 2024 года должен быть завершен монтаж 6 экспериментальных станций первой очереди (рис. 2):

- 1-1 «Микрофокус»,
- 1-2 «Структурная диагностика»,
- 1-3 «Быстропротекающие процессы»,
- 1-4 «XAFS-спектроскопия и магнитный дихроизм»,
- 1-5 «Диагностика в высокоэнергетическом рентгеновском диапазоне»,
- 1-6 «Электронная структура».

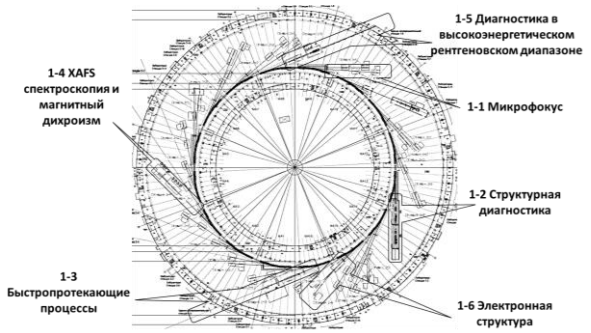


Рис. 2. Схема размещения экспериментальных станций первой очереди в здании накопителя

Заключены контракты на изготовление оборудования станций, завершены работы по эскизному проектированию. В создании экспериментальных станций ЦКП «СКИФ» принимают участие Конструкторско-технологический институт научного приборостроения СО РАН, Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Томский политехнический универ-

ситет, Институт сильноточной электроники СО РАН и ряд других научно-образовательных центров.

Инфраструктурное развитие ЦКП «СКИФ» после ввода в эксплуатацию будет направлено на реализацию современных инструментальных методов рентгеновского и нерентгеновского диапазонов, в полной мере использующих преимущества микрофокусировки, высокой степени пространственной когерентности, управления поляризацией генерируемого излучения и др.

Заключение

Завершение создания ускорительного комплекса и экспериментальных станций первой очереди ЦКП «СКИФ», запланированное на конец 2024 года, позволит начать реализацию обширной программы научных исследований на этой передовой исследовательской установке. Планируется, что синхротронный источник ЦКП «СКИФ» после вывода на проектные параметры будет работать в круглосуточном режиме 7 дней в неделю за исключением периодов проведения планово-профилактических работ и работ по ускорительной физике по заранее согласованному графику. Прогнозируемое время работы ускорительного комплекса для пользователей - до 6500 часов в год.

Пучковое время на станциях ЦКП «СКИФ» будет предоставляться как российским, там и международным пользовательским группам по итогам конкурса научных заявок в зависимости от полученных экспертных оценок. Для проведения экспертизы заявок будут сформированы экспертные советы по каждой предметной области. Будет обеспечена безусловная прозрачность процедуры экспертизы и ее независимый контроль. Основой экспертной оценки станут такие критерии, как актуальность предложенной тематики, техническая реализуемость эксперимента, высокий научный уровень заявителя, наличие опыта использования синхротронных источников, наличие публикаций в предметной области, в том числе по предыдущим заявкам, выполненным на ЦКП «СКИФ».

Библиографические ссылки

1. Зубавичус Я.В., Словохотов Ю.Л. Рентгеновское синхротронное излучение в физико-химических исследованиях. *Успехи химии* 2001; (70): 429-463.
2. Бухтияров А.В., Бухтияров В.И., Журавлев А.Н., Золотарев К.В., Зубавичус Я.В., Левичев Е.Б., Мезенцев Н.А., Николенко А.Д., Пиминов П.А., Чуркин И.Н. Центр коллективного пользования “Сибирский кольцевой источник фотонов” (ЦКП “СКИФ”). *Кристаллография* 2022; (67): 742-765.

ИОННО-ПЛАЗМЕННЫЕ, ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВЫЕ И КОПЛЕКСНЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ТВЁРДЫХ ТЕЛ

Н.Н. Коваль[1)], Ю.Х. Ахмадеев[2)], В.В. Денисов[3)], М.С. Воробьёв[4)], В.Н. Девятков[5)], Е.В. Островерхов[6)], С.С. Ковальский[7)], В.В. Яковлев[8)]
[1-8)]*Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический 2/3, Томск 34055, Россия,* [1)]*koval@opee.hcei.tsc.ru,* [2)]*ahmadeev@opee.hcei.tsc.ru,* [3)]*denisov@opee.hcei.tsc.ru,* [4)]*vorobyovms@yandex.ru,*[5)]*vlad@opee.hcei.tsc.ru,* [6)]*evgeniy86evgeniy@mail.ru,* [7)]*kovalsky@opee.hcei.tsc.ru,* [8)]*vlad000@rambler.ru*

Рассмотрены принцип действия, конструкции, основные характеристики и параметры, а также примеры применения новых и модернизированных электронно-ионно-плазменных установок, созданных в Институте сильноточной электроники СО РАН. Установки используют объёмные плазменные образования, генерируемые разрядами низкого давления, в качестве рабочей среды для обработки помещённых в неё материалов и изделий либо в качестве имитирующей электроны плазмы в источниках электронов с плазменным катодом. Комплексные электронно-ионно-плазменные установки позволяют в едином вакуумном цикле осуществлять ионно-плазменную очистку, активацию и азотирование поверхности металлических материалов, создавая протяжённый (десятки-сотни микрометров) подслой, на которой электродуговым или магнетронным методом с плазменным ассистированием наносится тонкий (единицы микрометров) функциональный слой, что позволяет существенно (единицы-десятки раз) улучшить износостойкость обработанной таким образом поверхности образцов и изделий.

С использованием результатов приведённой работы создан вакуумный электронно-ионно-плазменный стенд для in situ исследований структур, формируемых электронно-ионно-плазменными методами с использованием синхротронного излучения.

Ключевые слова: разряды низкого давления; объёмные пучково-плазменные образования; ионно-плазменная обработка; электронно-пучковая модификация; комплексное электронно-ионно-плазменное оборудование; модификация поверхности.

ION-PLASMA, ELECTRON-BEAM AND COMPLEX FACILITIES FOR SURFACE MODIFICATION OF MATERIALS

N.N. Koval[1)], Yu.H. Akhmadeev[2)], V.V. Denisov[3)], M.S. Vorobyov[4)], V.N. Devyatkov[5)], E.V. Ostroverkhov[6)], S.S. Kovalsky[7)], V.V. Yakovlev[8)]
Institute of High Current Electronics SB RAS, 2/3 Akademichesky Ave., 634055 Tomsk, Russia, [1)]*koval@opee.hcei.tsc.ru,* [2)]*ahmadeev@opee.hcei.tsc.ru,* [3)]*denisov@opee.hcei.tsc.ru,* [4)]*vorobyovms@yandex.ru,*[5)]*vlad@opee.hcei.tsc.ru,* [6)]*evgeniy86evgeniy@mail.ru,* [7)]*kovalsky@opee.hcei.tsc.ru,* [8)]*vlad000@rambler.ru*

The principle of operation, design, main characteristics and parameters, as well as examples of the use of new and modernized electron-ion-plasma facilities created at the Institute of High-Current Electronics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences are considered. The facilities use volumetric plasma formations generated by low-pressure discharges. These plasma formations are used as a working medium for treatment of materials and products or as an electron-emitting plasma in electron sources with a plasma cathode. Complex electron-ion-plasma facilities make it possible to carry out ion-plasma cleaning, activation and nitriding of the surface of metal materials, as well as the application of functional coatings in a single vacuum cycle. Nitriding leads to the formation of an extended (tens to hundreds of micrometers) sublayer, on which a thin (several micrometers) functional layer is deposited by the electric arc or magnetron method with plasma assistance. This makes it possible to significantly (a few to tens of times) improve the wear resistance of the surface of samples and products treated in this way.

Using the results of this work, a vacuum electron-ion-plasma stand was created for in-situ synchrotron studies of structures formed by electron-ion-plasma methods.

Keywords: low pressure discharges; volumetric beam-plasma formations; ion-plasma treatment; electron-beam modification; complex electron-ion-plasma equipment; surface modification.

Введение

Современная промышленность остро нуждается в технологиях упрочнения поверхности материалов и изделий для существенного увеличения их срока службы. Одними из самых перспективных представляются технологии электронно-ионно- плазменной обработки, которые обеспечивают высокое качество при приемлемой производительности и экологичности технологического процесса [1, 2]. За последние годы в Институте сильноточной электроники СО РАН (г. Томск) разработали ряд новых и модернизировали действующие электронно-ионно-плазменные установки, на которых реализуются новые процессы, являющиеся основой инновационных технологий модификации поверхности с целью повышения её эксплуатационных свойств и повышения срока службы изделий с модифицированной поверхностью. Основой всех создаваемых в ИСЭ СО РАН установок являются объёмные плазменные образования, генерируемые в разрядах низкого давления. Такие плазменные структуры используются либо для непосредственной обработки помещаемых в них образцов или изделий, либо для извлечения из плазмы заряженных частиц для последующего их ускорения и дальнейшего использования уже пучка заряженных частиц.

Важным и перспективным следует считать разработку и создание комплексных установок, сочетающих в едином вакуумном цикле ионно-плазменную и электронно-пучковую обработку поверхности, что даёт синергетический эффект многократно повышая срок службы обработанных материалов и изделий.

На примере нескольких электрофизических установок рассмотрены принцип действия, основные параметры, особенности режимов и применения электронно-ионно-плазменных процессов для модификации поверхности материалов и изделий.

Основная часть

Для ионно-плазменной очистки, активации и азотирования поверхности образцов и изделий разработана и создана установка на основе несамостоятельного тлеющего разряда при низких 0.01-1 Па давлениях в котором генерируются однородные объёмные пучково-плазменные образования с концентрацией плазмы 10^{15}-10^{17} м$^{-3}$ в объёме $\gtrsim$ 0,3 м^3 при однородности плотности не хуже ± 30% от среднего значения. Установка имеет непрерывный, импульсный и импульсно-периодический режимы работы, которые обеспечиваются горением несамостоятельного тлеющего разряда при токах единицы-сотни ампер и напряжении горения десятки-сотни вольт, который инициируется и контролируется в свою очередь специальными аксиально-симметричными плазмогенераторами на основе несамостоятельного дугового разряда с комбинированным накалённом и полым катодами типа «ПИНК». При средней мощности основного разряда до 25 кВт плазма, генерируемая в объёме полого катода, роль которого играет рабочая вакуумная камера, обеспечивает среднюю плотность ионного тока на помещённые в установку образцы и изделия до 10 мА/см^2. Общий вес загружаемых изделий достигает 150 кг, а процесс их ионно-плазменный обработки (очистка, активация, азотирование) составляет несколько часов, после которого срок службы обработанного инструмента и титановой штамповой оснастки возрастает в 2-6 раз.

Созданная в последние годы ионно-плазменная установка «ЭЛИОН» сочетает использование в одном вакуумном цикле финишную подготовку и азотирование поверхности в плазме, генерируемой протяжённым (с апертурой 600х40 мм) плазмогенератором «ПИНК-П» на основе несамостоятельного дугового разряда низкого давления, и последующее плазменно-ассистированное электродуговое или магнетронное напыление финишного функционального слоя с использованием про-

тяжённого электродугового испарителя с катодом 600х100 мм или протяжённой магнетронной распылительной системы с катодом-мишенью 600х140 мм. Отличительный особенностью технологического цикла обработки является применение электронно-ионного (элионного) азотирования, суть которого заключается в том, что при подаче на обрабатываемый образец или изделие смещения переменной полярности происходит быстрый нагрев до необходимой температуры (положительная полярность) и затем при смене полярности (отрицательная полярность) осуществляется бомбардировка поверхности ионами азота с очисткой от образующихся плёнок, блокирующих диффузию атомарного азота вглубь материала, и собственно азотирование с образованием слоя толщиной в десятки-сотни микрометров в зависимости от материала подложки, температуры, времени азотирования и других параметров, влияющих на процесс. При элионном азотировании происходит периодическая смена полярности таким образом, чтобы поддерживалась температура подложки и не происходило растравливания её поверхности, чем и обуславливается конкурентное преимущество реализованного метода азотирования перед традиционными. На созданный азотированный упрочнённый подслой в следующем цикле напыляется функциональный финишный слой обычно толщиной несколько микрометров. Т.к. весь процесс осуществляется в едином вакуумном цикле, то обеспечивается хорошая адгезия финишного слоя с подложкой, а плазменное ассистирование способствует формированию плотного слоя с прогнозируемой структурой. Обработанные на установке «ЭЛИОН» материалы и изделия существенно улучшают свои функциональные свойства.

Импульсные объёмные плазменные образования, создаваемые дуговым разрядом низкого давления, являются перспективной рабочей средой для извлечения электронов при создании источников электронов с плазменным катодом. Использование мелкоструктурной металлической сетки для фиксации и стабилизации границы синтезируемой в разряде плазмы позволило разработать и создать ряд источников электронов с сеточным плазменным эмиттером (СПЭ), которые отличаются рядом общеизвестных преимуществ перед другими, традиционно-используемыми источниками, например, с термо- или взрывоэмисионными катодами. Модернизированный источник с СПЭ «СОЛО» обеспечивает пучок диаметром до нескольких сантиметров с током пучка 10-500 А при ускоряющем напряжении 5-25 кВ и длительности импульсов 20-500 мкс и частоте их следования от одиночных до 10 $с^{-1}$. Реализуемая при этом плотность энергии электронов пучка на обрабатываемой подложке лежит в диапазоне от единиц до сотни джоулей на квадратный сантиметр, что позволяет расплавлять поверхность образца за импульс на глубину от нескольких микрометров до десятков микрометров (в зависимости от материала), а затем, после прекращения импульсного пучкового воздействия, происходит сверхбыстрое (со скоростью 10^4-10^6 К/с) охлаждение расплавленного поверхностного слоя с формированием предельных градиентов температуры (до 10^7-10^8 К/м) за счёт теплоотвода в интегрально холодный внутренний объём материала, что создаёт условия для образования в поверхностном слое субмикро- и нанокристаллической структуры (закалки), а также выглаживания (электронно-пучковой полировки) этого слоя за счёт сил поверхностного натяжения при остывании расплава из жидкого до твёрдого состояния. Проведённые эксперименты показали, что процессы импульсной пучковой обработки ведут к кратному повышению твёрдости поверхности образцов за счёт закалки и, соответственно, многократному уменьшению износа и повышению срока службы изделий с обработанной пучком поверхностью.

Проведённые работы позволили разработать и создать комплексную электронно-ионно-плазменную установку «КОМПЛЕКС», включающую как ионно-плазменную, так и импульсную электронно-пучковую обработку поверхности материалов и изделий. Установка имеет две рабочие зоны (вакуумные камеры), имеющие общую турбомолекулярную откачку и предназначенные для каждой из двух обработок. Ионно-плазменная обработка включает очистку, активацию, азотирование в плазме, генерируемой плазмогенератором «ПИНК» и напыление покрытий вакуумно-дуговым или магнетронным плазменно-ассистированным методом. Затем образец (или изделие) с использованием 3D манипулятора перемещается в зону электронно-пучковый обработки, где подвергается воздействию электронного пучка, создаваемого источником с СПЭ (энергокомплекс «СОЛО»), что приводит к перемешиванию (миксингу) напылённого слоя с подложкой и формированию адгезионно-прочного поверхностного микросплава с прогнозируемыми свойствами. Показано, что в отличие от использования вакуумно- разобщённых установок, такой технологический цикл позволяет в десятки раз повысить износостойкость поверхности при испытаниях в условиях сухого трения.

Результаты проведённых исследований использовались при создании специализированного вакуумного электронно-ионно-плазменного стенда для in situ исследований условий формирования структур с использованием синхротронного излучения синхротрона ВЭПП-3 (канал №6), работающего в ИЯФ СО РАН. В настоящее время созданный стенд проходит этап пуско-наладочных испытаний и пробных включений.

Заключение

Таким образом, созданные лабораторные электронно-ионно-плазменные установки на основе объёмных плазменных образований, проведённые с их использованием экспериментальные исследования и реализованные новые технологические процессы, создают основу для разработки нового класса производственного пучково-плазменного оборудования для модификации поверхности материалов и изделий с целью кратного повышения их срока службы. Продемонстрированные эффекты улучшения физико-механических и эксплуатационных свойств модифицированных поверхностей различных материалов требуют дополнительных исследований с целью оптимизации параметров обработки и всестороннего изучения структуры и свойств поверхности после электронно-ионно-пучковой обработки. Особо следует отметить возможности, которые открываются при использовании комплексного вакуумного электронно-ионно-плазменного стенда, на котором планируется исследование структуры, слоёв и покрытий в процессе их роста и формирования при диагностике in situ с использованием синхротронного излучения. Это позволит существенно сократить время оптимизации режимов синтеза функциональных слоёв с заранее прогнозируемой структурой и свойствами, т.к. будет возможность изменять режимы обработки во время технологического процесса и в режиме реального времени направлять и отслеживать изменение формируемых структур, используя высокую яркость источника синхротронного излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования (проект № 075-15-2021-1348) в рамках мероприятия номер № 3.2.6.

Библиографические ссылки

1. Электронно-ионно-плазменная модификация поверхности цветных металлов и сплавов. Под общ. ред. Коваля Н.Н. и Иванова Ю.Ф. Томск: изд-во НТЛ; 2016. 312 с.
2. Эволюция структуры поверхностного слоя стали, подвергнутой электронно-ионно-плазменным методам обработки. Под общ. ред. Коваля Н.Н. и Иванова Ю.Ф. Томск: изд-во НТЛ; 2016. 304 с.

ГЕНЕРАЦИЯ ПЛАЗМЫ В СИЛЬНОТОЧНОМ ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ С ПОЛЫМ ЦИЛИНДРИЧЕСКИМ КАТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДВУХ ИСТОЧНИКОВ ЭЛЕКТРОНОВ

Т.В. Коваль, С.С. Ковальский, Е.В. Островерхов
Институт сильноточной электроники СО РАН,
пр. Академический 2/3, Томск 634055, Россия,
tvkoval@mail.ru, volodyadenisov@yandex.ru, kovalsky@opee.hcei.tsc.ru,
evgeniy86evgeniy@mail.ru

Получены экспериментальные и численные распределения параметров плазмы в объёме полого катода сильноточного несамостоятельного тлеющего разряда низкого давления, поддерживаемого инжекцией электронов из одного и двух источников электронов, располагаемых на верхнем и нижнем основаниях цилиндрического полого катода. В качестве источника электронов используется плазменный источник на основе дугового разряда с интегрально холодным полым катодом. Исследуется возможность применения принципа суперпозиции для прогнозирования распределения концентрации плазмы в полом катоде сильноточного тлеющего разряда низкого давления с двумя источниками электронов. Измерены распределения параметров плазмы при токах дугового разряда 20 и 45 А и при токах тлеющего разряда до 200 А. При повышении токов дугового разряда примерно в 2 раза, с 20 до 45 А точность выполнение принципа суперпозиции снижается. Максимальная степень неоднородности концентрации плазмы при включении двух источников электронов с токами 20 А в продольном направлении составила 25%, в радиальном – 52%, максимальное отклонение коэффициентов неоднородности для экспериментального распределения и распределения, полученного в результате сложения данных, полученных при раздельной работе источников электронов, составила 8%. При включении двух источников электронов с токами 45 А максимальная неоднородность в продольном направлении составила 8%, в радиальном 34%, а максимальное отклонение коэффициентов неоднородности 25%.

Ключевые слова: тлеющий разряд; полый катод; источник электронов; распределение плазмы.

PLASMA GENERATION IN A HIGH-CURRENT GLOW DISCHARGE WITH A HOLLOW CYLINDRICAL CATHODE USING TWO ELECTRON SOURCES

T.V. Koval, S.S. Kovalskiy, E.V. Ostroverkhov
Institute of High Current Electronics SB RAS, 2/3 Akademichesky Ave., 634055 Tomsk,
Russia, tvkoval@mail.ru, volodyadenisov@yandex.ru, kovalsky@opee.hcei.tsc.ru,
evgeniy86evgeniy@mail.ru

Experimental and numerical distributions of plasma parameters in the volume of a hollow cathode of a high-current non-self-sustained low-pressure glow discharge supported by electron injection from one and two electron sources located on the upper and lower bases of the cylindrical hollow cathode are obtained. A plasma source based on an arc discharge with an integrally cold hollow cathode is used as an electron source. The possibility of applying the superposition principle to predict the distribution of plasma concentration in the hollow cathode of a high-current low-pressure glow discharge with two electron sources is investigated. The distributions of the plasma parameters were measured at arc discharge currents of 20 and 45 A and glow discharge currents up to 200 A. With an increase in arc discharge currents by about 2 times, from 20 to 45 A, the accuracy of the superposition principle decreases. The maximum degree of inhomogeneity of the plasma concentration when two sources of electrons with currents of 20 A were turned on in the longitudinal direction was 25%. In the radial direction, it was 52%. The maximum discrepancy between the inhomogeneity coefficients for the experimental distribution and the distribution obtained as a result of summing the data obtained with separate operation of electron sources amounted to 8%. When two sources of electrons with currents of 45 A were switched on, the maximum inhomogeneity in the longitudinal direction was 8%, in the radial direction, it was 34%, and the maximum mismatch of the inhomogeneity coefficients was 25%.

Keywords: glow discharge; hollow cathode; electron source; plasma distribution.

Введение

Ионно-плазменные методы обработки поверхности металлов и сплавов широко применяются в современной промышленности с целью азотирования, активации поверхности и нанесения износостойких покрытий. Ионн-плазменная обработка крупногабаритных протяженных изделий из металлов и сплавов может эффективно реализовываться в пучково-плазменных образованиях, формируемых в сильноточном несамостоятельном тлеющем разряде низкого давления [1].

В данной работе экспериментально и численно исследуется возможность применения принципа суперпозиции для прогнозирования распределения концентрации плазмы в полом катоде сильноточного тлеющего разряда низкого давления с двумя источниками электронов. Под принципом суперпозиции понимается соблюдение равенства экспериментально полученного распределения концентрации плазмы в полом катоде несамостоятельного тлеющего разряда при совместной работе двух и более источников электронов и алгебраической суммы распределений концентрации плазмы, полученных при раздельной работе источников электронов.

Экспериментальные измерения

Проверка возможности применения принципа суперпозиции проводилась на экспериментальном стенде, представленном на рис. 1. Вакуумная камера была изготовлена в виде полого цилиндра диаметром 600 мм, высотой 1200 мм и объемом 0.34 м^3. Основной несамостоятельный тлеющий разряд зажигался между полым катодом, роль которого выполняли стенки вакуумной камеры и разнесенным кольцевым анодом. Для стабильного зажигания и горения несамостоятельного тлеющего разряда использовались источники электронов на основе дугового разряда с интегрально холодным полым катодом Для сравнения экспериментально полученных величин длины свободного пробега электрона между кулоновскими взаимодействиями λ_{ei} и распределений параметров плазмы (температуры электронов (T_e), потенциала плазмы (ϕ); концентрации плазмы (N)) с расчетными, используется коэффициенты неоднородности $k_{\lambda_{ei}}$, k_{T_e}, k_ϕ, k_N соответственно. Коэффициент неоднородности k равен максимальному отклонению величины параметра плазмы от среднего значения, деленному на его среднее значение.

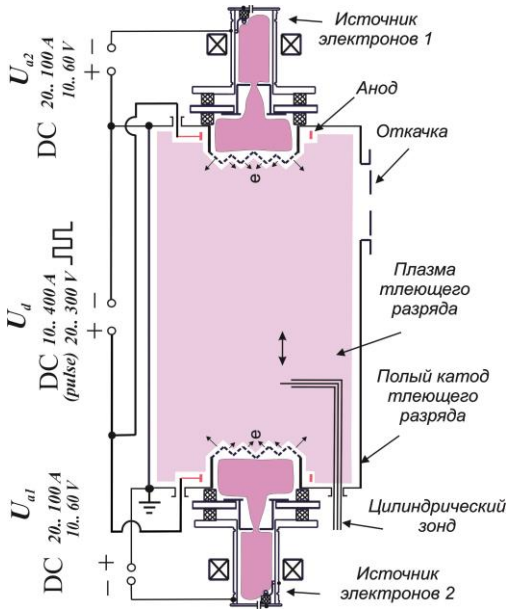


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

$$k = \frac{\left|N_n - N_{cp}\right|_{\max}}{N_{cp}} \times 100\%,$$

где N_n – значение величины концентрации плазмы в *n*-ой точке пространства с заданными координатами, N_{cp} – среднее арифметическое значение концентрации плазмы в заданных точках пространства. Длина свободного пробега электрона между кулоновскими взаимодействиями λ_{ei} рассчитывалась по формуле:

$$\lambda_{ei} = \frac{1}{N \cdot \delta_k},$$

где N – концентрация плазмы, δ_k – сечение кулоновского взаимодействия [2-4]. Чем коэффициент неоднородности ниже,

тем распределение более равномерное. Исследования характеристик тлеющего разряда проводились в импульсном режиме горения разряда в квазистационарном режиме горения. Во всех экспериментах давление рабочего газа азота составляло 0.6 Па, напряжение горения тлеющего разряда составляло 160 В, токи дугового разряда 20 А и 45 А.

В ходе эксперимента сначала включали источник электронов № 1 и получали продольное распределение концентрации плазмы *N*. Затем источник электронов № 1 выключали и включали источник электронов № 2 и так же получали продольное распределение концентрации плазмы от источника электронов № 2. Затем оба источника электронов включали совместно. Далее значения полученные в одинаковых координатах при раздельной работе источников электронов, складывались и получалось суммарное распределение. Для наглядности распределение концентрации плазмы построено в виде карты распределения, представленной на рис. 2. Карта распределения концентрации плазмы в полом катоде была построена по имеющимся экспериментальным данным путем интерполяции по радиусу и экстраполяции по длине протяженного полого катода.

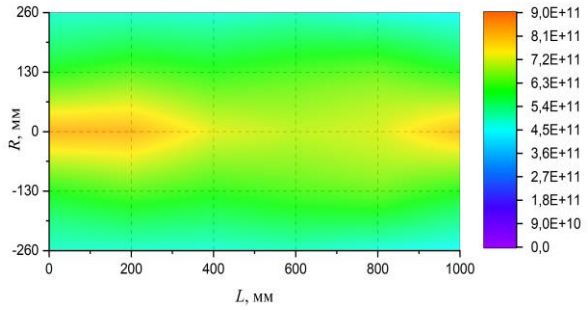


Рис. 2. Распределение концентрации плазмы при совместном включении источников электронов №1 и №2, при токах дугового разряда 45 А (режим 7)

При включении двух источников электронов по 45 А коэффициент неоднородности в продольном направлении не превышает 8% процентов. На рис. 3 представлено суммарное распределение концентрации плазмы при токах дугового разряда 45 А (режим 8).

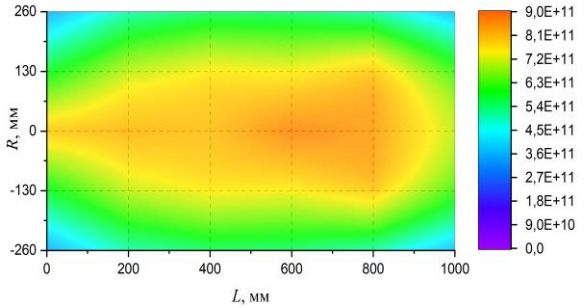


Рис. 3. Суммарное распределение концентрации плазмы при токах дугового разряда 45 А (режим 8)

Максимальное численное отклонение значений концентраций плазмы для режимов 7 и 8 составляет 26% и наблюдается в области геометрической тени инжектируемых электронов. При включении двух источников электронов с токами дугового разряда 45 А разница между суммарным распределением концентрации плазмы в продольном направлении (режим 8) и экспериментальным (режим 7) увеличивается по сравнению со случаем включения двух источников электронов с токами дугового разряда 20 А (режим 4 и режим 3 соответственно). Это можно объяснить тем, что при токах дугового разряда 45 А распределение потенциала плазмы становится более неоднородным.

С использованием интерфейса COMSOL/DC Discharge построена численная 2D-модель несамостоятельного тлеющего разряда постоянного тока в режиме низкого давления. Электронная плотность и средняя энергия электронов рассчитываются путем решения дрейфовых уравнений диффузии для электронной плотности и средней энергии с ненулевыми правыми частями, описывающими рождение и гибель частиц, решается уравнение Пуассона для электростатического потенциала. Разряд поддерживается эмиссией вторичных электронов на катоде и током инжекции электронов источника(ов). На рис. 4 показана расчетная область и распределение концентрации плазмы при инжекции электронов из одного и двух источников. Численные расчеты показали, что при ис-

пользовании двух источников реализуется принцип суперпозиции распределения плотности плазмы, на который влияют симметрия расположения источников, геометрия поверхности инжекции и электронный ток.

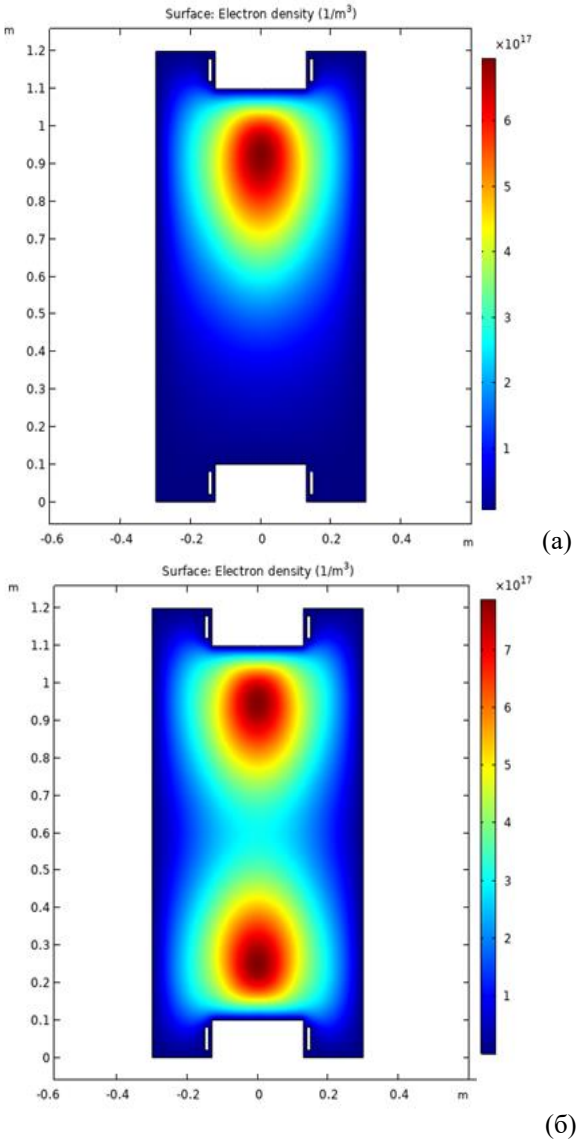


Рис. 4. Распределение концентрации плазмы при включении одного (а) и двух источников электронов (б)

Заключение

При включении двух источников электронов с токами 45 А максимальная неоднородность в продольном направлении составила 8%, в радиальном 34% максимальное отклонение коэффициентов неоднородности 25%. Максимальное численное отклонение значений концентраций плазмы для эксперимента и распределения, полученного в результате сложения распределений, полученных при отдельной работе источников электронов, составляет 26% и наблюдается в области геометрической тени инжектируемых электронов. Дополнительные исследования показали, что при включении двух источников электронов с токами 45 А неоднородность распределения потенциала плазмы возрастает, что приводит к направленному движению низкоэнергетичных электронов в сторону увеличения потенциала. Длина свободного пробега электрона между кулоновскими взаимодействиями уменьшается, что приводит к более частому изменению траектории движения заряженных частиц и как следствие к улучшению распределения концентрации плазмы в полом катоде. В случае арифметического сложения распределений, полученных при отдельной работе источников электронов, данная особенность не учитывается. Это приводит к возрастанию рассогласования экспериментального и суммарного распределений при увеличении тока инжекции источников электронов.

Исследования выполнены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по теме № FWRM-2022-0001.

Библиографические ссылки

1. Берлин Е.В., Коваль Н.Н., Сейдман Л.А. Плазменная химико-термическая обработка поверхности стальных деталей. Москва: Техносфера, 2012. 464 с.
2. Денисов В.В., Воробьев М.С., Коваль Н.Н., Ковальский С.С., Лопатин И.В., Островерхов Е.В. Режимы горения несамостоятельного тлеющего разряда низкого давления с полым катодом при повышенных значениях токов. *Изв. ВУЗов. Физика* 2017; 60(10/2): 39-43.
3. Денисов В.В., Коваль Н.Н., Денисова Ю.А., Лопатин И.В., Островерхов Е.В. *Изв. вузов. Физика* 2019; 62(7): 46-52.
4. Биберман Л.М., Воробьёв В.С., Якубов И.Т. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. Москва: Наука; 1982. 375 с.

ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ОСТРИЯ ЗОНДОВ ДЛЯ СКАНИРУЮЩЕЙ БЛИЖНЕПОЛЬНОЙ ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ МЕТОДОМ ФОКУСИРОВАННЫХ ИОННЫХ ПУЧКОВ

А.С. Коломийцев, А.В. Котосонова
Южный федеральный университет,
Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения,
ул. Шевченко 2, Таганрог 347922, Ростовская обл., Россия,
askolomiytsev@sfedu.ru, alena.kotosonova@gmail.com

В работе описано применение технологии локального травления и ионно-симулированного осаждения методом фокусированных ионных пучков для изготовления острия апертурных зондов для сканирующей ближнепольной оптической микроскопии. Представлены результаты экспериментальных исследований режимов ионно-стимулированного осаждения углерода для достижения высокой точности и управляемости процесса. Показана возможность изготовления зондов с диаметром выходной апертуры от 50 до 600 нм, высотой от 500 нм до 30 мкм и углом при вершине от 10° до 110°.

Ключевые слова: нанотехнологии; микроэлектроника; фокусированный ионный пучок; травление; осаждение; ближнепольная микроскопия; зонд.

FOCUSED ION BEAM AS A TECHNOLOGY OF SCANNING NEAR-FIELD OPTICAL MICROSCOPY PROBE TIP FORMATION

Alexey Kolomiytsev, Alena Kotosonova
Southern Federal University,
Institute of Nanotechnologies, Electronics and Equipment Engineering,
2 Shevchenko Str., 347922 Taganrog, Rostov Region, Russia,
askolomiytsev@sfedu.ru, alena.kotosonova@gmail.com

This paper describes the application of local milling and ion-induced deposition by focused ion beams to manufacture aperture probes for scanning near-field optical microscopy. The results of experimental studies of modes of ion-stimulated carbon deposition for achieving high accuracy and controllability of the process are presented. Possibility to manufacture probes with output aperture diameters from 50 to 600 nm, heights from 500 nm to 30 μm and apex angles from 10° to 110° is shown.

Keywords: nanotechnology; microelectronics; focused ion beam; etching; deposition; near-field microscopy; probe.

Введение

В настоящее время методы микроскопии занимают важное место при исследовании структуры и свойств поверхности материалов. Они позволяют, наряду с рельефом поверхности, исследовать локальные электрические, механические, химические и оптические свойства. Вследствие влияния эффектов дифракции разрешение стандартных оптических методов микроскопии, сталкивается с фундаментальными ограничивающими факторами. При этом существует растущая потребность в исследованиях оптическими методами структур с размерами, лежащими за границей дифракционного предела разрешения. Сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия (СБОМ) — это метод, сочетающий в себе преимущества сканирующей зондовой микроскопии и возможности получения изображений поверхности в оптическом режиме [1]. Конструкция СБОМ-зонда является одним из ключевых факторов, определяющих области применения и разрешение микроскопии. Одним из наиболее перспективных

видов СБОМ-зондов являются кантилеверы с острием, имеющим субволновую апертуру [1]. Традиционные методы микроэлектроники не позволяют изготавливать острия СБОМ-зондов с оптимальными параметрами с точки зрения разрешающей способности и мощности пропускаемого излучения. Для решения этой задачи могут применяться методы локального ионно-лучевого воздействия – травления и осаждения под действием фокусированного ионного пучка (ФИП) [2]. Метод ФИП позволяет осуществлять сверхпрецизионное травление и осаждение материалов, а также визуализацию этих процессов во вторичных электронах и ионах.

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований процессов формирования острия зондов для сканирующей ближнепольной оптической микроскопии методом ФИП.

Экспериментальная часть

Для формирования полого конического острия зонда в балке кантилевера методом локального травления ФИП формируется сквозное отверстие, которое в дальнейшем выступает входной апертурой для оптического излучения. После этого методом ионно-стимулированного осаждения углерода формируется полый конус, диаметр основания которого больше диаметра входной апертуры. Для формирования конуса используется набор шаблонов в виде концентрических окружностей с постоянно уменьшающимся диаметром. Вершина конуса - острие зонда, на финальном этапе процесса осаждения закрыта тонким слоем углерода, что обуславливает необходимость проведения операции ионно-лучевого травления ФИП для формирования отверстия выходной апертуры требуемого диаметра. На рисунке 1 показаны основные этапы процесса формирования острия зонда. Для снижения вероятности пропускания излучения стенками зонда, на его поверхность наносится пленка алюминия толщиной 80–100 нм, что позволяет также повысить его температурную стабильность.

В процессе работы коническое острие зонда подводится к поверхности исследуемого образца в стандартном режиме атомно-силовой микроскопии (АСМ). После выполнения операции подвода через входную апертуру в основании конуса вводится излучение в диапазоне длин волн 300–1600 нм.

Управление геометрией зонда: формой острия, размерами входной и выходной апертур, а также покрытием острия и балки позволяет повысить качество получаемых изображений методом СБОМ.

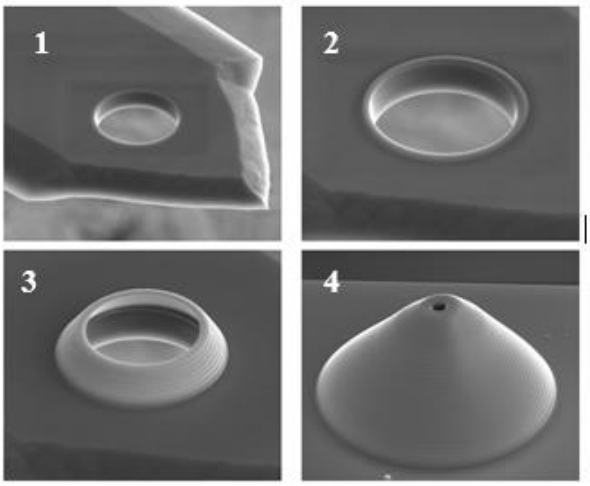


Рис. 1. Этапы формирования острия апертурного СБОМ-зонда: 1 – формирование входной апертуры; 2, 3 – формирование полого конуса из углерода; 4 – формирование выходной апертуры диаметром 100 нм

На первом этапе экспериментальной части работы были проведены исследования режимов ионно-стимулированного осаждения для формирования элементов острия зондов для СБОМ. В качестве подложки при проведении исследований были использованы чипы стандартных коммерческих безострийных кантилеверов, изготовленных на основе поликристаллического кремния. На первом этапе отработки технологического режима осаждения полых конических зондов определялось значение тока ионного пучка. При уменьшении тока пучка улучшается разрешающая способность осаждения, одна-

ко вместе с тем увеличивается время осаждения структуры. Так, при токе 0.3 нА формирование острия зонда с углом при вершине равным 30˚ составляет около 40 минут, поэтому выбор значений тока меньше 0.3 нА нецелесообразен ввиду низкой производительности процесса.

Увеличение тока позволяет сократить время осаждения при незначительной потере разрешающей способности. Однако предельное время осаждения ограничено количеством и скоростью поступления молекул газа прекурсора. При ионно-стимулированном осаждении всегда идет конкуренция между осаждением и травлением: с увеличением тока с 0.3 до 3 нА всё сильнее начинает преобладать травление, что негативным образом сказывается на структуре острия. Для устранения или минимизации этого явления необходимо определить значение параметра, определяющего временной интервал задержки между двумя проходами пучка, позволяющее молекулам газа эффективно обновляться в области воздействия ионного пучка. В ходе экспериментальных исследований было установлено, что при значениях тока 0.5, 1 и 3 нА, оптимальное значение параметра составляет 200 мс.

В ходе исследований было установлено, что наивысшая точность формирования апертур достигается при использовании локального травления методом ФИП. Для формирования наноразмерных апертур диаметром 50-100 нм целесообразно использовать минимальные значения тока ФИП, 1-3 пА, что позволяет добиться наилучшей управляемости процесса. Однако, при столь малых размерах области травления и значениях тока возникают технологические сложности, связанные с температурным дрейфом образца, вследствие чего нарушается симметричность выходных апертур. Для устранения влияния данного эффекта обработка велась при значениях времени воздействия пучка в точке от 50 мкс и выше. При таких значениях параметра апертура формируется за один проход ионного пучка по шаблону за минимальное общее время, что сводит к минимуму влияние термодрейфа образца.

Заключение

Применение ионно-стимулированного осаждения и локального ионного травления методом ФИП позволяет формировать апертурные СБОМ зонды в широком диапазоне конструктивных решений и геометрических параметров. Применяя предложенную технологию, можно изготавливать зонды высотой от 500 нм до 30 мкм, диаметром входной апертуры от 1 до 35 мкм, диаметром выходной апертуры от 50 до 600 нм, углом конусности от 10 до 110 градусов. Применение различных источников высокоселективной газовой химии при ионно-стимулированном осаждении позволяет изготовить острие зонда из углерода, платины, вольфрама, меди, золота и других материалов, осаждаемых из газовой фазы. Наличие острой вершины зонда позволяет проводить исследования поверхности одновременно как в режиме стандартной контактной или полуконтактной АСМ, так и СБОМ одновременно без необходимости смены зонда.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-01239 в Южном федеральном университете.

Библиографические ссылки

1. Novotny L., Hecht B. Principles of Nano-Optics Cambridge University Press; 2006. 539 p.
2. Kolomiytsev A.S., Gromov A.L., Il'in O.I. et. al Controlling the parameters of focused ion beam for ultra-precise fabrication of nanostructures. *Ultramicroscopy* 2022; 234: 113481.

СИНТЕЗ АМОРФНЫХ И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ОКСИДОВ ОЛОВА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В.К. Ксеневич[1)], М.А. Самарина[1)], В.А. Доросинец[1)],
Е.Г. Щур[1)], Д.В. Адамчук[2)], Г. Абдурахманов[3)]
[1)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь,
Ksenevich@bsu.by, SamarinaMA@bsu.by, Dorosinets@bsu.by, fiz.schur@bsu.by
[2)]*Белорусский государственный университет, Институт ядерных проблем,*
ул. Бобруйская 11, Минск 220006, Беларусь, adamchuk_dzmitry@yahoo.com
[3)]*Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,*
ул. Университетская 4, Ташкент 100174, Узбекистан, gulmirzo@mail.ru

Методом магнетронного распыления мишени олова с последующим двухстадийным отжигом на воздухе синтезированы пленки оксидов олова. С использованием методов рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния света установлено, что пленки, полученные при температуре 350 °С на 2-ой стадии отжига, имеют рентгеноаморфную структуру. Пленки, подвергнутые отжигу на 2-ой стадии при температурах 400 и 450 °С имеют поликристаллическую структуру, в состав которой входят фазы SnO, SnO_2, а также нестехиметрические фазы Sn_2O_3 и Sn_3O_4. Наибольшей величиной электропроводности (σ~$3.9\cdot10^{-5}$ См) характеризуются аморфные пленки оксидов олова. Величина коэффициента Зеебека составляет $9.4\cdot10^{-5}$, $1.6\cdot10^{-4}$ и $1.6\cdot10^{-4}$ В/К для образцов, полученных при 350, 400 и 450 °С на 2-ой стадии отжига соответственно.

Ключевые слова: пленки оксидов олова; термоэлектрические материалы; магнетронное распыление; рентгеновская дифракция; комбинационное рассеяние света; кристаллическая структура; коэффициент Зеебека.

SYNTHESIS OF AMORPHOUS AND POLYCRYSTALLINE TIN OXIDE FILMS FOR APPLICATIONS AS THERMOELECTRIC MATERIALS

Vitaly Ksenevich[1)], Maria Samarina[2)], Vladimir Dorosinets[3)], Lizaveta Shchur[4)],
Dzmitry Adamchuk[5)], Gulmurza Abdurakhmanov[6)]
[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,*
Ksenevich@bsu.by, SamarinaMA@bsu.by, Dorosinets@bsu.by, fiz.schur@bsu.by
[2)]*Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University,*
11 Bobruiskaya Str., 220006 Minsk, Belarus, AdamchukDV@bsu.by
[3)]*National University of Uzbekistan,*
4 Universitet Str., 100174 Tashkent, Uzbekistan, gulmirzo@mail.ru

Electrical conductivity σ and Seebeck coefficient S of tin oxide films with various crystalline structure were measured. Tin oxide films were synthesized by means of magnetron sputtering of a tin target followed by 2-stage annealing in air (at the temperature of about 200 °C during 2 hours at the 1st stage and at temperatures 350, 400 and 450 °C during 1 hour at the 2nd stage). Structural properties of the samples were investigated using X-ray diffraction analysis and Raman spectroscopy. It was found that films obtained at temperature 350 °C have an amorphous structure. Tin oxide films annealed at temperature 400 and 450 °C have a polycrystalline structure with both stoichiometric SnO, SnO_2 phases, and nonstoichiometric Sn_2O_3, Sn_3O_4 phases in their composition. It was found that amorphous tin oxide films are characterized by the maximal electrical conductivity value (σ~$3.9\cdot10^{-5}$ S). It was found that the value of Seebeck coefficient S is of the same order of magnitude for tin oxide films obtained at different temperatures on the 2nd stage of annealing procedures ($9.4\cdot10^{-5}$, $1.6\cdot10^{-4}$ и $1.6\cdot10^{-4}$ V/K for the samples heat treated at 350, 400 и 450 °C respectively).

Keywords: tin oxides films; thermoelectric materials; magnetron sputtering; X-ray diffraction; Raman scattering; crystalline structure; Seebeck coefficient.

Введение

Одним из достаточно недавно развиваемых направлений практического использования оксидов олова является разработка на их основе термоэлектрических преобразователей энергии [1, 2]. В настоящей работе нами исследовано влияние кристаллической структуры на электропроводность σ и коэффициент Зеебека S пленок оксидов олова.

Материалы и методы исследования

Синтез пленок оксидов олова проводился методом магнетронного распыления мишени олова чистотой 99.99 % в плазме аргона с последующим двухстадийным отжигом на воздухе при температуре 200 °C в течение 2 часов на 1-ой стадии и при различных температурах (350, 400 и 450 °C) на 2-ой стадии отжига. Рентгеноструктурный анализ синтезированных пленок проводился с помощью рентгеновского дифрактометра Ultima IV RIGAKU в геометрии скользящего пучка (α=3°) с использованием монохроматизированного медного излучения CuKα (0.154178 нм) и высокоскоростного рентгеновского детектора D/teX. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались с помощью спектрально-аналитического комплекса Nanofinder High End (Lotis TII). Разрешение спектрометра составляло 2.5 $см^{-1}$. Использовалось возбуждение излучением лазера с длиной волны 532 нм. Измерения электропроводности σ и коэффициента Зеебека S образцов проводились с использованием источника-измерителя Keythley 2450.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы пленок оксидов олова, полученных при различных температурах на 2-ой стадии отжига (350, 400 и 450 °C). Как видно из рис. 1, пленки, которые отжигались при температуре 350 °C, имеют рентгеноаморфную структуру.

Увеличение температуры отжига до 400 °C приводит к синтезу образцов, которые характеризуются поликристаллической структурой с наличием в их составе фаз SnO, SnO_2, а также нестехиометрических фаз Sn_2O_3 и Sn_3O_4.

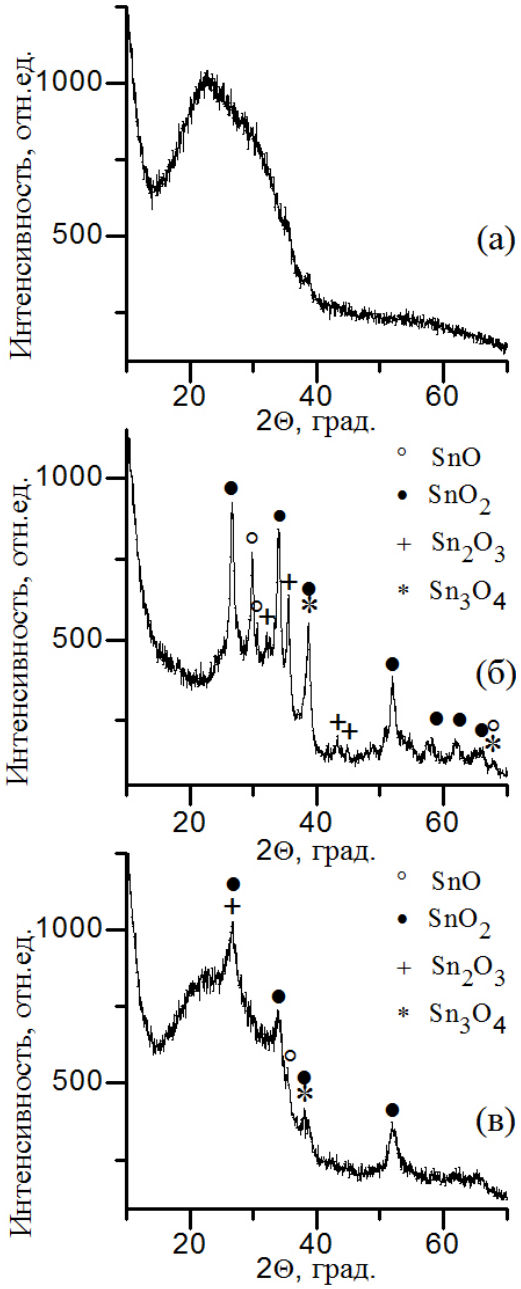


Рис. 1. Рентгенограммы пленок оксидов олова, полученных магнетронным распылением мишени олова с последующим отжигом на воздухе при температуре 200 °C в течение 2 часов на 1-ой стадии и 350 °C (а), 400 °C (б), 450 °C (в) в течение 1 часа – на 2-ой

Для пленок, полученных при температуре 450 °C на второй стадии отжига, характерна менее выраженная кристаллическая структура.

Результаты рентгеноструктурного анализа образцов хорошо согласуются с их спектрами КРС, представленными на рис. 2. Так, отличительной особенностью спектра КРС пленки, полученной при температуре 350 °С на 2-ой стадии отжига, является сильное размытие линий, в результате чего они сливаются в интервале от 0 до 800 см$^{-1}$ в две полосы, что свидетельствует о сильной разупорядоченности кристаллической структуры таких образцов. Для пленок, полученных при температурах 400 и 450 °С на 2-ой стадии отжига, в спектрах КРС наблюдаются линии, характерные как для фаз SnO (вблизи 112, 204, 350 см$^{-1}$) и SnO_2 (вблизи 130, 631 см$^{-1}$), так и для нестехиометрических фаз Sn_2O_3 (вблизи 78, 296, 470 см$^{-1}$) и Sn_3O_4 (вблизи 171, 698 см$^{-1}$) [3].

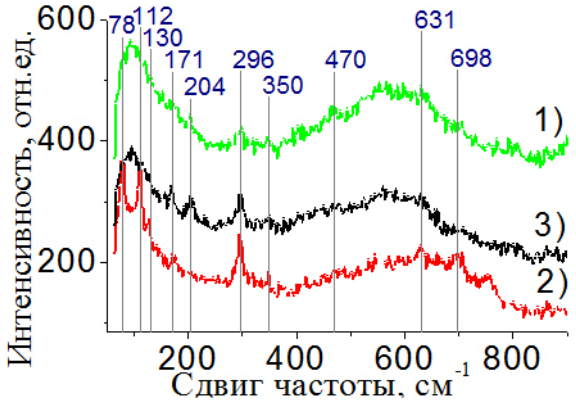


Рис. 2. Спектры КРС пленок оксидов олова, полученных магнетронным распылением мишени олова с последующим отжигом на воздухе при температуре 200 °С в течение 2 часов на 1-ой стадии и 350 °С (1), 400 °С (2), 450 °С (3) в течение 1 часа – на 2-ой

В табл. 1 представлены результаты измерений электропроводности и коэффициента Зеебека пленок оксидов олова, полученных при различных температурах на 2-ой стадии отжига. Как видно из табл. 1, наибольшей величиной σ характеризуются пленки оксидов олова, имеющие аморфную структуру.

Большая величина σ у аморфных материалов по сравнению с поликристаллическими обусловлена высокой подвижностью носителей заряда вследствие перекрытия сферически симметричных 5s орбиталей атомов Sn [4]. При этом у аморфных материалов величина теплопроводности снижается из-за неупорядоченности расположения атомов в кристаллической решетке.

Табл. 1. Значения электропроводности σ и коэффицента Зеебека S пленок оксидов олова, подвергнутых отжигу на воздухе при температуре 200 °С на 1-ой стадии и при различных температурах T на 2-ой стадии

№ обр.	T, °С	σ, См	S, В/К
1	350	$3.9\cdot10^{-5}$	$9.4\cdot10^{-5}$
2	400	$1.7\cdot10^{-5}$	$1.6\cdot10^{-4}$
3	450	$3.2\cdot10^{-6}$	$1.5\cdot10^{-4}$

Заключение

Установлено, что наибольшей электропроводностью среди пленок оксидов олова характеризуются аморфные пленки. При этом как аморфные, так и поликристаллические пленки имеют близкие по величине значения коэффициента Зеебека в диапазоне $9.4\cdot10^{-5}$ – $1.6\cdot10^{-4}$ В/К.

Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта БРФФИ №Ф22УЗБ-056 и задания ГПНИ 2.14 (НИР 3) «Материаловедение, новые материалы и технологии».

Библиографические ссылки

1. Macario L.R., Golabek A., Kleinke H., Leite E.R. Thermoelectric properties of Sb-doped tin oxide by a one-step solid-state reaction. *Ceramics International* 2022; 48(3): 3585-3591.
2. Miller S.A., Gorai P., Aydemir U., Mason T.O., Stevanovic V., Toberer E.S. et al. SnO as a potential oxide thermoelectric candidate. *Journal of Materials Chemistry C* 2017; 5(34): 8854-8861.
3. Eifert B., Becker M., Reindl C.T., Giar M., Zheng L., Polity A. et al. Raman studies of the intermediate tin-oxide phase. *Physical Review Materials* 2017; 1: 014602-1-014602-6.
4. Kim S. Transparent Amorphous Oxide Semiconductor as Excellent Thermoelectric Materials. *Coatings* 2018; 8(12): 462-1-462-12.

СПОСОБ НАНЕСЕНИЯ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ОБРАБОТКЕ ИНТЕНСИВНЫМИ ПОТОКАМИ ЭНЕРГИИ

А.Я. Лейви[1)], Е.В. Фомина[1)], Е.В. Яковлев[2)]
[1)]*ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)»,*
пр. Ленина 76, Челябинск 454080, Россия, leiviai@susu.ru
[2)]*Томский научный центр,*
пр. Академический 10/4, Томск 634055, Россия, e.yakovlev@hq.tsc.ru

В данной работе предложен способ нанесения тонких металлических покрытий, который включает в себя предварительную обработку подложки компрессионными плазменными потоками (КПП) с последующим циклическим процессом нанесения пленки методом магнетронного напыления, толщиной 100-250 нм, и обработкой системы пленка-подложка низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками (НСЭП). Предложенный способ позволяет уменьшить конечную шероховатость поверхности пленки и обеспечивает хорошую адгезию материала пленки с материалом подложки.

Ключевые слова: нанесение покрытий; компрессионные плазменные потоки; низкоэнергетические сильноточные электронные пучки; магнетронное напыление; шероховатость пленки; адгезия.

METHOD FOR DEPOSITING THIN METAL COATINGS DURING TREATMENT WITH INTENSE ENERGY FLOWS

Artem Leivi[1)], Ekaterina Fomina[1)], Eugene Yakovlev[2)]
[1)]*FSAEIHE SUSU (NRU), 76 Lenin Ave., 454080 Chelyabinsk, Russia, leiviai@susu.ru*
[2)]*Tomsk Scientific Center SB RAS, 10/4 Akademichesky Ave., 634055 Tomsk, Russia*

In this paper, we propose a method for applying thin metal coatings, which includes pre-treatment of the substrate with compression plasma flows, followed by a cyclic process of film deposition, by magnetron sputtering, with a thickness of 100–250 nm, and treatment of the film-substrate system with low-energy high-current electron beams. The proposed method makes it possible to reduce the final roughness of the film surface (Pa=0.6 μm) and shows good adhesion of the film material to the substrate material.

Keywords: coating; compression plasma flows; low-energy high-current electron beams; magnetron sputtering; film roughness.

Введение

При нанесении тонких металлических пленок на подложки предъявляются высокие требования к адгезии материала пленки к подложке. На адгезию пленки подложкой влияет множество факторов [1]: шероховатость и состояние поверхности (загрязнения, окисные пленки, адсорбция газов), способы нанесения пленок и др. При этом шероховатость поверхностей влияет на адгезионное взаимодействие пленок как в процессе их формирования, так и при их отрыве. Адгезионная прочность прямо пропорциональна площади фактического контакта. Увеличить площадь фактического контакта можно за счет увеличения шероховатости поверхности. Адгезионная прочность определяется как размерами выступов или выемов поверхности, так и их формой. В работе [2] показано, что предварительная обработка поверхности материала подложки компрессионными плазменными потоками (КПП) способствует увеличению адгезии пленки и подложки не только за счет увеличения поверхности контакта слоев, но и за счет изменения поля остаточных напряжений. В работе [3] показано, что при нанесение тонких металлических покрытий толщиной 100-250 нм с последующей обработкой НСЭП происходит эффективный массоперенос за счет термостимулированной диффузии. Вследствие

такой обработки возрастает адгезионная прочность.

Рассмотрим метод нанесения тонких металлических покрытий на подложки, которые предварительно обработаны КПП, с последующей обработкой НСЭП. Поскольку шероховатость нанесенной пленки зависит от исходной шероховатости подложки, то необходимо добиться сглаживания конечной шероховатости системы «пленка-подложка».

Методика эксперимента

В качестве объекта исследования были выбраны образцы углеродистой стали Ст.3 (состав в мас.% – 0.2 C, 0.2 Si, 0.5 Mn) в виде пластин размером 50х50 мм и толщиной 3 мм. Перед обработкой образцы были отшлифованы, в результате чего поверхность образцов приобрела вид параллельных борозд, глубина которых составляла порядка 1.5 мкм.

Обработка образцов проводилась на установке «РИТМ-СП» [4]. На образцы методом магнетронного напыления наносились Ti пленки толщиной 250 нм. После каждого нанесения пленки система пленка-подложка обрабатывалась НСЭП с параметрами: плотность вложенной энергии W до 2 Дж/см^2. Длительность обработки 2мкс, энергия электронов E=20 кэВ, количество импульсов N=5. С помощью такого циклического процесса наносилась пленка толщиной 5 мкм.

Перед нанесением пленки образцы обрабатывались КПП и НСЭП. Обработка КПП [5]: плотность поглощенной энергии составляла 10 Дж/см^2, количество импульсов 1. Обработка НСЭП проводилась на установке «РИТМ-СП»: E=20 кэВ, N=2.

Энергия электронов подбиралась таких образом, чтобы, с одной стороны, приповерхностные слои переходили из твердого состояния в жидкое для эффективного массопереноса в системе «пленка-подложка» за счет термостимулированной диффузии. С другой стороны, энергия электронов должна соответствовать режимам сглаживания поверхности.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена поверхность образов до и после обработки КПП.

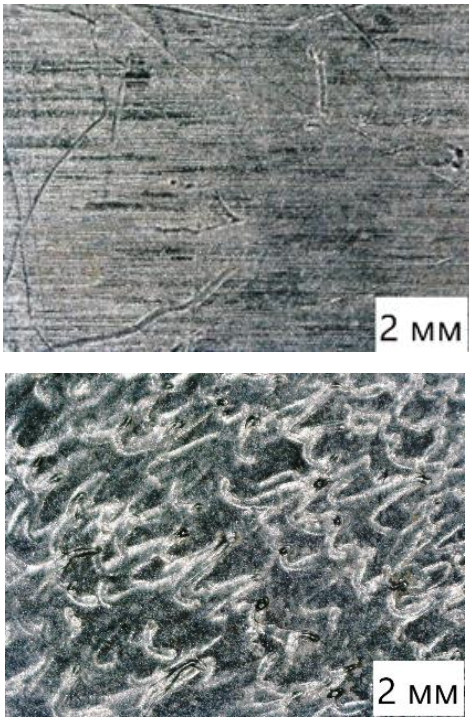


Рис. 1. Поверхность образца из Ст. 3: а – до обработки, б - после обработки КПП

После обработки КПП на подложке наблюдается волнообразный рельеф поверхности R_a=5.47 мкм, R_z=32.3 мкм. Шероховатость подложки до обработки составляла: R_a=1.3 мкм, R_z=12 мкм.

На рис. 2 представлена поверхность образов после нанесения пленки толщиной 5 мкм.

На рис. 2 видно, что на поверхности образца образовались кратеры, диаметром 80-100 мкм. При этом визуально наблюдается более гладкий конечный рельеф поверхности.

С помощью профилографа-профилометра было установлено, что конечная шероховатость пленки без обработки подложки КПП и с обработкой составила: R_a = 0.40 мкм, R_z = 1.65 мкм и R_a = 2.02 мкм R_z = 8.73 мкм соответственно. Произошло сглаживание рельефа поверхности.

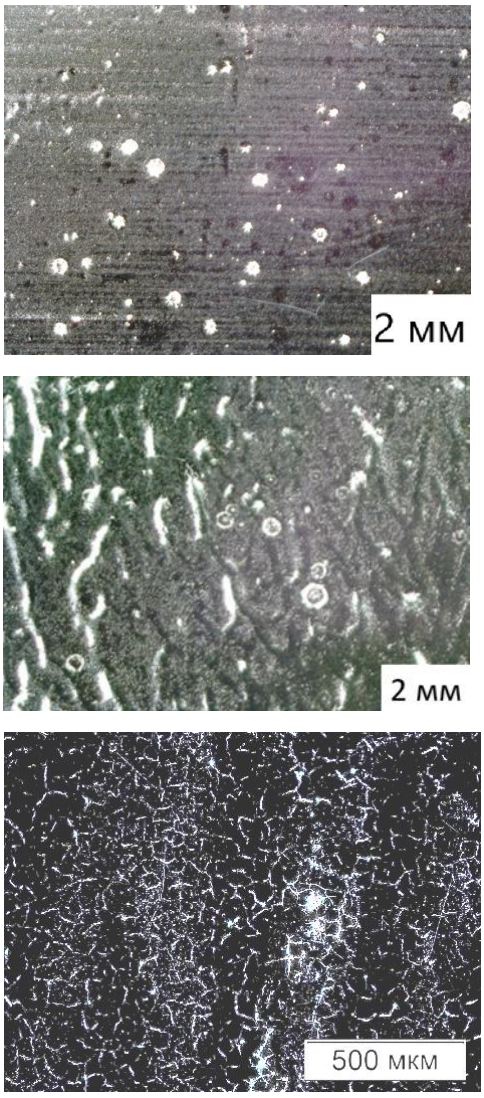


Рис. 2. Поверхность нанесенной пленки: а – без обработки КПП, б - после обработки КПП, в - после обработки КПП (другой масштаб)

Следует отметить, что проведенные исследования на отрыв пленки показали хорошую адгезию материала пленки с подложкой.

Заключение

В данной работе предложен способ нанесения тонких металлических покрытий, который включает в себя предварительную обработку подложки КПП с последующим циклическим процессом нанесения пленки, методом магнетронного напыления, толщиной 100-250 нм, и обработкой НСЭП. Предложенный способ позволил уменьшить шероховатость поверхности со значений R_a=5.47 мкм, R_z=32.3 мкм, до R_a = 2.02 мкм и R_z = 8.73 мкм.

При этом данный способ нанесения пленок обеспечивает хорошую адгезию материала пленки с подложкой за счет термостимулированной диффузии.

Библиографические ссылки

1. Kinloch A.J. Adhesion and Adhesives: Science and Technology. Springer Science & Business Media; 1987. 441 p.
2. Лейви А.Я., Яловец А.П., Черенда Н.Н., Углов В.В., Асташинский В.М. Влияние поверхностной обработки компрессионными плазменными потоками на адгезионные свойства системы пленка – подложка. *Известия высших учебных заведений. Физика* 2015; 58(9-3): 122-125.
3. Талала К.А., Лейви А.Я., Яловец А.П. Диффузионный массоперенос в многослойной мишени при воздействии интенсивных потоков энергии. *ФХОМ* 2011; (4): 13-19.
4. Марков А.Б., Миков А.В., Озур Г.Е., Падей. А.Г. Установка Ритм-СП для формирования поверхностных сплавов. *Приборы и техника эксперимента* 2011; (6): 122-126.
5. Углов В.В., Черенда Н.Н., Анищик В.М., Асташинский В.М., Квасов Н.Т. Модификация материалов компрессионными плазменными потоками. Минск: БГУ; 2013. 248 с.

РЕАКТОР ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ АЛМАЗОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Н.В. Леонович, А.И. Занько
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки 6, Минск, Беларусь, nickxz51@gmail.com, kotov@bsuir.by, zanko.andrei@inbox.ru

В данной работе представлены результаты разработки технологического комплекса по получению алмазоподобных углеродных покрытий с структурным составом ta-C:H методом химического осаждения из газовой фазы в индуктивно-связанной плазме. С целью достижения равномерного осаждения и однородности плотности плазменного разряда в процессе разработки были сделаны расчеты геометрических параметров газораспределителя и внешнего аксиального магнитного поля в программном комплексе Comsol Multiphysics. Также в данном программном комплексе был произведен расчет эффективности системы охлаждения разработанного подложкодержателя, для исключения его нагрева выше 150 °C. Для оценки равномерности осаждения алмазоподобных углеродных покрытий проведены экспериментальные исследования по получению данных покрытий с различным расходом рабочего вещества.

Ключевые слова: алмазоподобное углеродное покрытие; ta-C:H; плазма высокой плотности; индуктивно-связанная плазма; аксиальное магнитное поле.

REACTOR FOR PLASMA-CHEMICAL DEPOSITION OF DIAMOND-LIKE CARBON COATINGS

N.V. Leonovich, A.I. Zanka
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6 P. Brovki Str., Minsk, Belarus, nickxz51@gmail.com, kotov@bsuir.by, zanko.andrei@inbox.ru

This paper presents the results of the development of a technological complex for obtaining diamond-like carbon coatings with the structural composition ta-C:H by chemical vapor deposition in inductively coupled plasma. In order to achieve uniform deposition and homogeneity of the plasma discharge density during the development process, the geometric parameters of the gas distributor and the external axial magnetic field were calculated using the Comsol Multiphysics software package. The gas distribution system is of an annular type and is designed in such a way that the working substance is supplied to the plasma formation zone. The external axial magnetic field is formed by two electromagnets. Also, in this software package, the efficiency of the cooling system of the developed substrate holder was calculated in order to avoid it overheating more than 150 °C. Heat removal in the cooling system of the substrate holder is water. To assess the uniformity of the deposition of diamond-like carbon coatings, experimental studies were carried out to obtain these coatings with different flow rates of the working substance.

Keywords: diamond-like carbon coating; ta-C:H; high density plasma; inductively coupled plasma; axial magnetic field.

Введение

Проблема нанесения тонкопленочных оптических защитных покрытий включает в себя научно-технические аспекты, относящиеся как к физике, так и к химии. Реализация этих требований напрямую зависит от достижений в конструировании оборудования и совершенствования технологических процессов получения тонких пленок [1]. В настоящее время одним из перспективных направлений в методах формирования алмазоподобных углеродных покрытий является технология плазмо-химического осаждения из плазмы высокой плотности [2]. Преимуществом такого метода по сравнению традиционными химическими являются экологическая безопасность, высокая чистота технологического процесса, качество продукции, гибкое управление параметрами высокоплотной плазмы и как следствие задание не только состава, но и структуры формируемого слоя.

Экспериментальный комплекс

Для реализации технологии получения алмазоподобных углеродных покрытий методом химического осаждения из газовой фазы в плазме высокой плотности нами был разработан реактор цилиндрический формы диаметром 280 мм. Реактор был разработан на базе вакуумной установки ВУП-5, схема реактора представлена на рисунке 1. В верхней части ректора соосно расположены плоский источник индуктивно-связанной плазмы, система газораспределения, система внешнего магнитного поля и охлаждаемый подложкодержатель в низу рабочей камеры. Источник плазмы представляет из себя плоский индуктор диаметром 200 мм в виде четырехзаходной спирали, работающий на частоте 13.56 МГц и питающийся от ВЧ генератора GL-13.2. Так же используется блок ВЧ-согласования IZOVAC AMIL-3000. Питание смещения на подложкодержатель осуществляется с применением блока согласования – AMCL-3000, и ВЧ генератора GL-13.1. Создание и поддержание вакуума осуществляется совместной работой пластинчато-роторного и турбомолекулярного насосов VALUE VRD-48 и Edwards STP-iXR 1606 соответственно. Для работы источника индуктивно-связанной плазмы на давлениях ниже одного паскаля в реакторе предусмотрено создание внешнего аксиального магнитного поля [3].

Рабочее вещество подается через систему газораспределения, а расход газа регулируется регулятором расхода газа — РРГ-12.

Результаты и их обсуждение

Данный вид конструкции выбран для достижения равномерного осаждения материала на подложках диаметром до 200 мм, на что влияет ряд параметров: газораспределение и равномерность генерации плазменного пучка над плоскостью антенной системы. Для

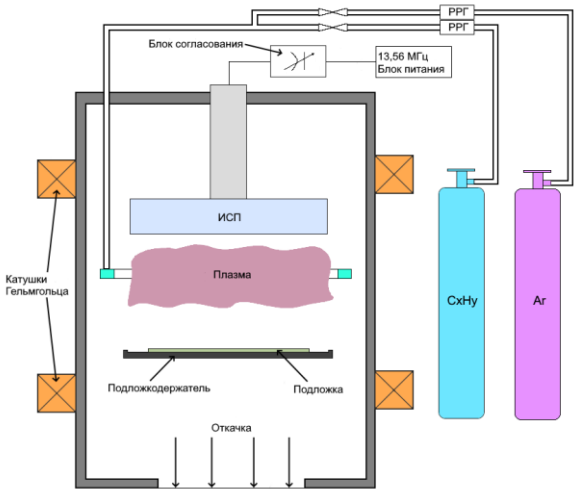
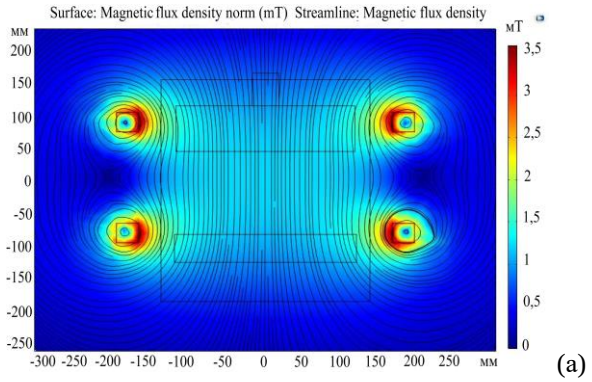
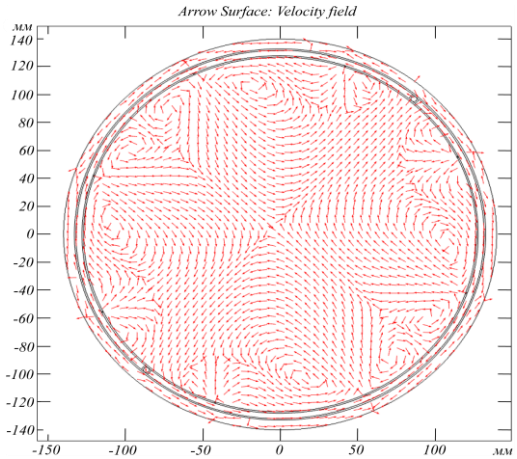


Рис. 1. Схематическое изображение реактора осаждения алмазоподобных углеродных покрытий

достижения поставленных задач был произведен расчет геометрических параметров газораспределителя и магнитного поля в студенческой версии программного комплекса Comsol Multiphysics. Результаты расчета представлены на рис. 2(а, б).



(а)



(б)

Рис. 2. Результаты расчетов: а – величины магнитной индукции внутри рабочей камеры; б – на подложкодержателе

Также проводился расчет эффективности охлаждения разработанного подложкодержателя в программном комплексе Comsol Multiphysics. Результаты расчета представлены на рисунке 3. При расчете, в качестве граничных условий, мощность ионного потока на подложку составляла 4 Вт/см^2, что соответствует мощности разряда 1 кВт.

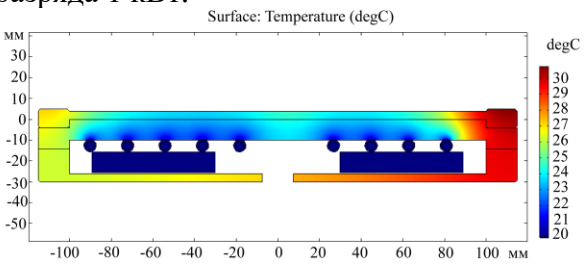


Рис. 3. Распределение температурных полей охлаждаемого подложкодержателя

Охлаждаемый подложкодержатель необходим для предотвращения формирования различных углеродных наноструктур и температурных дефектов в структуре осаждаемого алмазоподобного углеродного покрытия.

Для оценки равномерности осаждения алмазоподобных углеродных покрытий проведены экспериментальные исследования по получению данных покрытий с различным расходом рабочего вещества. На рисунке 4 представлена зависимость диаметра равномерного осаждения DLC пленки от расхода рабочего вещества.

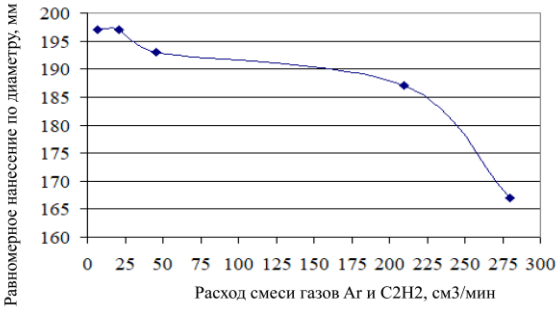


Рис. 4. Зависимость диаметра равномерного осаждения DLC покрытия от расхода рабочего вещества

Заключение

Разработанный комплекс позволяет осаждать алмазоподобные углеродные покрытия с использованием источника плазмы высокой плотности с высокой равномерностью по толщине при суммарном расходе рабочего вещества не более 150 см^3/мин. Для данного метода эффективной конфигурацией положения газораспределителя является пространство между индуктором и подложкодержателем с подачей рабочего газа в область, соответствующую зоне генерации плазмы. Такая конфигурация обеспечивает ламинарный поток вещества над поверхностью подложкодержателя и его равномерное распределение в зазоре между подложкодержателем и стенками рабочей камеры.

Библиографические ссылки

1.Плазменные покрытия (методы и оборудование): учебное пособие / В.П. Кривобоков, Н.С. Сочугов, А.А. Соловьёв. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. 104 с.

2. Шустин Е.Г., Исаев Н.В., Клыков И.Л., Песков В.В., Поляков В.И., Руковишников А.И. [и др.] Синтез углеродных пленок в плазмохимическом реакторе на базе пучково-плазменного разряда. *Журнал технической физики* 2013; 83(2): 97-103.

3.Ясюнас А.А., Котов Д.А. Влияние распределения магнитного поля на разрядные параметры источника индукционного разряда. *Молодежь в науке – 2014 приложение к журналу «Весцi Нацыянальнай акадэмii навук Беларусi»:* Минск, 2015. Ч. 3: 49-53.

ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ ПИРОУГЛЕРОДА, ЛЕГИРОВАННОГО БОРОМ: СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА

С.А. Максименко[1)], Д.В. Адамчук[1)], М.И. Демиденко[1)], О.Г. Поддубская[1)], В.К. Ксеневич[2)]
[1)]*Белорусский государственный университет, Институт ядерных проблем, ул. Бобруйская 11, Минск 220006, Беларусь, adamchuk_dzmitry@yahoo.com*
[2)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, ksenevich@bsu.by*

В работе приведены результаты синтеза углеродных покрытий методом магнетронного плазменного распыления мелкофракционного пиролитического углерода, легированного бором. Покрытие повторяет структуру и состав исходного распыляемого материала, который характеризуется высокими значениями механической твердости и упругости, стабильностью этих параметров в широком интервале температур, а также химической и биологической инертностью. Распыление проводилось на установке ВУП-5М с использованием модернизированного магнетрона увеличенного диаметра в высокочастотной плазме аргона в режиме DC при напряжении 500-550В, ток 250 мА. Мощность распыления устанавливалась с учетом возможности косвенного охлаждения верхнего слоя мелкофракционного борированного пиролитического углерода, расположенного в зоне эрозии. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния показано, что синтезированные покрытия обладают структурой пироуглерода, характеризуются высоким пробивным напряжением, концентрация бора при напылении незначительно уменьшается. В дальнейшем будут проведены работы по исследованию механических свойств синтезированных покрытий.

Ключевые слова: борированный пиролитический углерод; магнетронное плазменное распыление; спектроскопия комбинационного рассеяния света.

PLASMA COATINGS OF PYROCARBON DOPED WITH BORON: SYNTHESIS AND STRUCTURAL PROPERTIES

S. Maksimenko[1)], D. Adamchuk[1)], M.I. Demidenko[1)], A.G. Poddubskaya[1)], V.K. Ksenevich[2)]
[1)]*Institute of Nuclear Problems of the Belarusian State University, 11 Bobruiskaya Str., 220006 Minsk, Belarus, adamchuk_dzmitry@yahoo.com*
[2)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, ksenevich@bsu.by*

The paper presents the results of the synthesis of carbon coatings by the method of magnetron plasma sputtering of fine-fraction pyrolytic carbon doped with boron. The boron-doped pyrolytic carbon is formed by pyrolysis of a hydrocarbon gas with BCI3 creating random crystallization in reactor that heating temperature to 1480° -1570°C. An intro-duced hydrocarbon gas undergoes decomposition at these temperatures creating free carbon that recrystallizes on the surface it comes in contact. The coating repeats the structure and composition of the original sprayed material, which is characterized by high mechanical hardness and elasticity, the stability of these parameters over a wide temperature range, as well as chemical and biological inertness. Sputtering was carried out on a VUP-5M installation using a modernized magnetron of increased diameter in high-frequency argon plasma in the DC mode at a voltage of 500–550 V, a current of 250 mA. The spraying power was set taking into account the possibility of indirect cooling of the upper layer of fine-fraction borated pyrolytic carbon located in the erosion zone. Raman spectroscopy has shown that the synthesized coatings have a pyrocarbon structure, are characterized by a high breakdown voltage, and the boron concentration slightly decreases during deposition. In the future, work will be carried out to study the mechanical properties of the synthesized coatings.

Keywords: borated pyrolytic carbon; magnetron plasma sputtering; Raman spectroscopy.

Введение

Одним из приоритетных направлений в области создания новых функциональных материалов с заданными свойствами является получение модифицированных материалов на основе углерод-боруглеродных матриц с антифрикционными свойствами. Наряду с высокими механическими и прочностными характеристиками, такие материалы характеризуются также высокими значениями электрического сопротивления.

В НИИ ЯП БГУ разработана технология синтеза пиролитического углерода, легированного бором, который основан на методе химического осаждения из газовой фазы (CVD) [1]. Синтез протекает на внутренней поверхности косвенно нагреваемой до 1480-1570 °C цилиндрической графитовой сборки, через которую пропускаются контролируемые газовые потоки азота, трихлорида бора и углеродсодержащих газов при низком абсолютном давлении. Реализованная технология позволяет синтезировать пластинки легированного бором пиролитического углерода, характеризующегося высокой химической инертностью, температурной стабильностью, биосовместимостью, а также высокими значениями механической твердости и упругости.

Методика синтеза легированных бором покрытий пироуглерода

Синтез покрытий производился методом магнетронного распыления на установке ВУП-5М с использованием модернизированного магнетрона диаметром 80 мм в плазме аргона ВЧ в режиме DC при напряжении на мишени 500-550 В, ток составлял величину 250 мА. Время распыления выбиралось таким образом, чтобы толщина покрытия составляла от 500 до 900 нм с частичным светопропусканием. Напыление производилось на подложки из стекла. Это позволяет производить визуальную оценку качества напыляемого покрытия для предварительной отработки режимов напыления. При этом распыляемый мелкофракционный материал пиролитического углерода размещался в углублении медной мишени прямого охлаждения. Мощность распыления устанавливалась с учетом возможности косвенного охлаждения верхнего слоя борированного пиролитического углерода, расположенного в зоне эрозии.

В таблице 1 показан определенный с помощью электронной микроскопии элементный состав покрытия.

Табл. 1. Элементный состав покрытия из пироуглерода, легированного бором

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [wt.%]
C	6	K-series	73,55	73,55	79,13	8,2
O	8	K-series	17,36	17,36	14,02	2,3
B	5	K-series	4,54	4,54	5,43	0,9
Si	14	K-series	1,53	1,53	0,71	0,1
Na	11	K-series	0,70	0,70	0,39	0,1
Sn	50	L-series	2,15	2,15	0,23	0,1
Mg	12	K-series	0,16	0,16	0,09	0,0
Total:			100,00	100,00	100,00	

Соотношение между элементами бора и углерода эквивалентно стехиометрическому составу распыляемой мишени. Остальные химические элементы – элементы стеклянной подложки, которые зарегистрированы в силу низкого коэффициента рассеяния рентгеновского излучения углеродом.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 показаны спектры комбинационного рассеяния света (КРС) синтезированных покрытий.

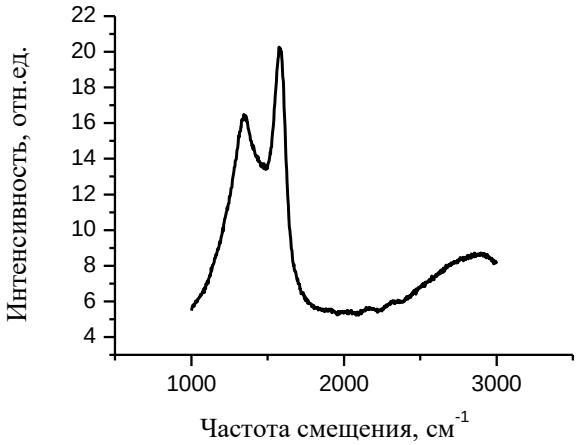


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния покрытий пиролитического углерода, легированного бором

В полученном КРС спектре покрытия наиболее интенсивными являются три линии, соответствующие D-, G- и 2D-модам. G-мода на частоте ~ 1585 $см^{-1}$ обусловлена колебаниями атомов углерода, связанных sp^2 гибридизацией в плоскости решетки. D-мода на частоте ~ 1345 $см^{-1}$ обусловлена нарушением симметрии идеальной кристаллической структуры графита. Падение интенсивности между D- и G-модами, наблюдаемое на рис. 1, а также

наличие 2D-моды (~ 2688 $см^{-1}$) указывает на высокую степень кристалличности синтезированного покрытия. Наличие частотного сдвига линии, характерной для 2D моды (по сравнению с аналогичной для графена), расположенной на частоте ~2680 $см^{-1}$, с одновременным уширением и уменьшением интенсивности позволяет утверждать, что микроструктура полученного материала формируется в виде многослойных легированных бором графеновых слоев с малой долей аморфного углерода.

На рисунке 2 приведено изображение микроструктуры полученных покрытий, полученное методом сканирующей электронной микроскопии на СЭМ SEMS-4800 Hitachi.

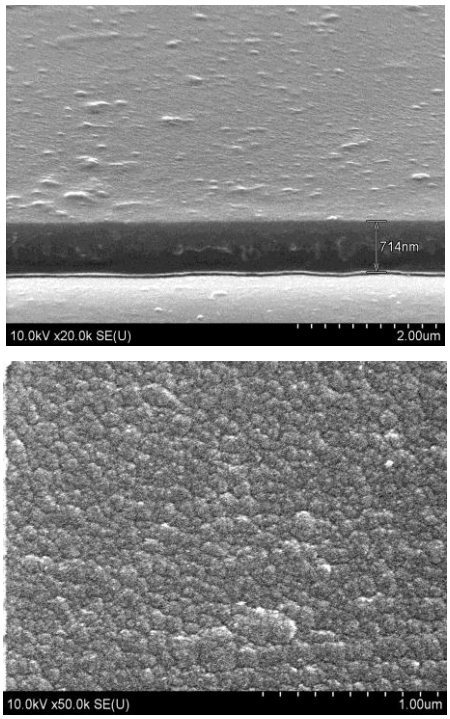


Рис. 2. Изображение микроструктуры синтезированного покрытия, полученное методом сканирующей электронной микроскопии

Толщина напыленного покрытия составляет 714 нм, покрытие обладает мелкозернистой структурой. Большое количество границ зерен блокирует электронный перенос, покрытие характеризуется высоким значением пробивного электрического сопротивления и является диэлектрическим. Это позволяет использовать подобного рода покрытия в качестве диэлектрического слоя в микроэлектронике.

Заключение

В работе приведены результаты исследований покрытий пиролитического углерода, легированного бором. Данные покрытия перспективны в качестве упрочняющих антифрикционных покрытий, а также могут найти применение в микроэлектронике. Показано, что в процессе магнетронного напыления образуется сплошное покрытие легированного бором пиролитического углерода с микрокристаллической структурой. Элементный состав покрытия повторяет стехиометрический состав мишени.

Библиографические ссылки

1. Демиденко М.И., Адамчук Д.В., Русанов А.П., Сироткин С.В., Иванько Л.В., Максименко С.А. Легированный бором пиролитический углерод: материал для биомедицинского и инженерно-технического применения. *Доклады Национальной академии наук Беларуси* 2023; 67(3): 250-256.

РЕНТГЕНОКОНТРАСТНОСТЬ ЛЕГИРОВАННОГО БОРОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

С.А. Максименко[1)], Д.В. Адамчук[1)], М.И. Демиденко[1)], Г.Ю. Дробышев[2)]
[1)]*Белорусский государственный университет, Институт ядерных проблем, ул. Бобруйская 11, Минск 220006, Беларусь, adamchuk_dzmitry@yahoo.com*
[2)]*ЗАО «АДВИН Солюшнс», Минск 220075, Беларусь*

Образцы легированного бором пиролитического углерода были синтезированы методом CVD на внутренней поверхности нагреваемой цилиндрической осесимметричной графитовой сборки, содержание бора в объеме материала варьируется в диапазоне 15-19 ат.%. Исследование рентгеноконтрастности и функциональных свойств экспериментальных образцов синтезированного пиролитического углерода было произведено на оборудовании: аппарат рентгенодиагностический Униэксперт 3+ (производитель АДАНИ, РБ), аппарат рентгеновский маммографический «МАММОСКАН» (производитель АДВИН, РБ). На приведенных в работе изображениях отчетливо виден контур спрофилированных створок из опытного образца пиролитического углерода а также профиль образцов пиролитического углерода в условиях нормального прохождения рентгеновского излучения. Параметры рентгеновской трубки при проведении исследований 40 кВ, ток 100-120 мА. Ренгеноконтрастность материала позволяет использовать рентгенодиагностические методики анализа структурной целостности изделий из разработанного материала пиролитического углерода в биомедицинских приложениях.

Ключевые слова: пиролитический углерод; легированный бором; рентгеновская контрастность; спектроскопия комбинационного рассеяния.

X-RAY CONTRASTING OF BORON-DOPED PYROLYTIC CARBON

S. Maksimenko[1)], D. Adamchuk[1)], M. Demidenko[1)], G. Drobyshev[2)]
[1)]*Institute of Nuclear Problems of the Belarusian State University, 11 Bobruiskaya Str., 220006 Minsk, Belarus, adamchuk_dzmitry@yahoo.com*
[2)]*ADVIN Solutions CJSC, 220075 Minsk, Belarus*

The boron-doped pyrolytic carbon is formed by pyrolysis of a hydrocarbon gas with BCI3 creating random crystallization in reactor that heating temperature to 1480° - 1570°C. An introduced hydrocarbon gas undergoes decomposition at these temperatures creating free carbon that recrystallizes on the surface it comes in contact. The study of radiopacity and functional properties of experimental samples of synthesized pyrolytic carbon was carried out using the following equipment: X-ray diagnostic apparatus Uniexpert 3+ (manufacturer ADANI, Republic of Belarus), mammography apparatus MAMMOSCAN (manufacturer ADVIN, Republic of Belarus). The images presented in the work clearly show the contour of the profiled flaps from the experimental sample of pyrolytic carbon, as well as the profile of the pyrolytic carbon samples under normal X-ray transmission conditions. X-ray tube parameters during research 40 kV, current 100-120 mA. The X-ray contrast of the material makes it possible to use X-ray diagnostic methods for analyzing the structural integrity of products made from the developed pyrolytic carbon material in biomedical applications.

Keywords: pyrolytic carbon doped with boron; X-ray contrast; Raman spectroscopy.

Введение

Благодаря высоким эксплуатационным характеристикам и биосовместимости пиролитический углерод является перспективным материалом в области биологического протезирования. Кристаллическая структура пироуглерода имеет искаженную структуру решетки со случайными неассоциированными атомами углерода в отличие, например, от графита. Эта структура обеспечивает изотропные свойства материала, который обладает отличной стабильностью, прочностью, износостойкостью, усталостной прочностью и биосовместимостью [1].

НИИ ЯП БГУ разработан перспективный материал - пиролитический углерод, легированный бором [2], который облада-

ет улучшенными механическими характеристиками и биоинертностью. В таблице 1 показаны основные механические характеристики синтезированного материала.

Таблица 1. Основные механические характеристики материала

Плотность, кг/м^3	1800-2100
Микротвердость, кг/мм^2	115-135
Модуль упругости, ГПа	20-25
Прочность на изгиб, МПа	250-450
Концентрация легирующего элемента (B), %	12-19

Одной из необходимых характеристик, предъявляемых к протезируемым материалам, является возможность контроля состояния имплантированного участка. Данная работа представляет результаты исследований рентгеноконтрастности синтезируемого материала.

Методика синтеза и оборудование для анализа

Установка синтеза легированного бором пироуглеродного материала основана на методе химического осаждения из газовой фазы (CVD). Синтез материала протекает на внутренней поверхности нагреваемой до 1480-1570 °C цилиндрической графитовой сборки, через которую пропускаются контролируемые газовые потоки азота, трихлорида бора и углеродсодержащих газов при низком абсолютном давлении.

Синтезируемый материал гладкий, твердый, черного цвета, состоит из 2D и 3D кристаллических структур. Двумерные графитовые слои накладываются друг на друга, образуя трехмерную кристаллическую структуру с искаженными 2D решетками. Это обеспечивает высокие механические характеристики получаемого материала.

Для контроля рентгеноконтрастности использовалось стандартное рентгенодиагностическое медицинское оборудование - аппарат рентгенодиагностический Униэксперт 3+ (производитель АДАНИ, РБ) и аппарат рентгеновский маммографический «МАММОСКАН» (производитель АДВИН, РБ). Параметры рентгеновской трубки при проведении исследований 40 кВ, ток 100-120 мА.

Полученные результаты

На рисунках 1, 2, 3 приведены изображения створок клапанов и пластин исследуемого материала пиролитического углерода с использованием различного оборудования и различных фоновых модельных объектов.

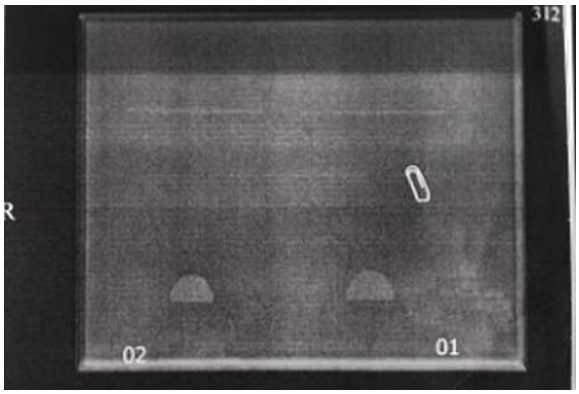
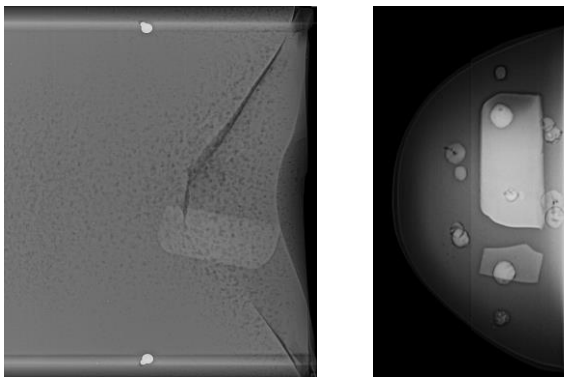


Рис. 1. Изображение створок клапана сердца, полученное на аппарате рентгенодиагностический Униэксперт 3+

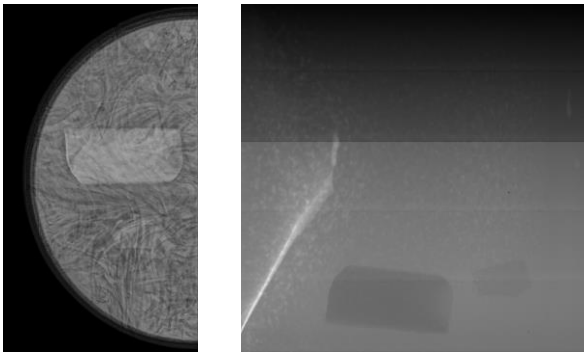
На рисунке 1 отчетливо видны профилированные створки на аппарате рентгенодиагностический Униэксперт 3+, для примера показано изображение металлической скрепки.



(а) (б)

Рис. 2. Изображение пиролитического углерода, полученное на аппарате рентгеновском маммографическом «МАММОСКАН» (производитель АДВИН, РБ) на фоне а) модели грудной клетки человека, б) модели молочной железы с шарообразными образованиями

На рисунке 2 отчетливо видны пластины пиролитического углерода на фоне моделей мягких тканей грудной клетки человека, полученное на аппарате рентгеновском маммографическом «МАММОСКАН».



(а) (б)

Рис. 3. Изображение пиролитического углерода, полученное на аппарате рентгеновском маммографическом «МАММОСКАН» на фоне а) модели твердых тканей, б) модели мягких тканей.

На рисунке 3 отчетливо видны пластины пиролитического углерода на фоне моделей твердых и мягких тканей полученное на аппарате рентгеновском маммографическом «МАММОСКАН».

Заключение

Разработанный опытный материал пиролитического углерода, легированного бором, благодаря относительно высокой плотности, обладает достаточным уровнем рентгеноконстрастности для биомедицинских приложений. Это позволяет использовать рентгеновское излучение и существующее оборудование для характеризации структурной целостности и диагностики функционирования имплантированного изделия из пиролитического углерода.

Библиографические ссылки

1. Lowell C.E. Solid Solution of Boron in Graphite. *Journal of the American Ceramic Society* 2006; 50(3): 142 - 144
2. Демиденко М.И., Адамчук Д.В., Русанов А.П., Сироткин С.В., Иванько Л.В., Максименко С.А. Легированный бором пиролитический углерод: материал для биомедицинского и инженерно-технического применения. *Доклады Национальной академии наук Беларуси* 2023; 67(3): 250-256.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОКСИДНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО - ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

А.М. Назаров, А.И. Камардин, Ш.У. Пулатов, А.Х. Шарипов
Ташкентский государственный технический университет
ул. Университетская 2, Ташкент, Узбекистан,
nazarov_58@rambler.ru, kadmon@bk.ru, shpulatov@mail.ru, Shasadulla1959@gmail.com

Разработана технология изготовления двухслойных металлических оксидных покрытий на подложках из стекла, ситалла и кремния с использованием ионно-плазменной обработки в вакууме. Использовался метод магнетронного распыления тугоплавких металлов в среде реактивного газа и электрохимической обработки. Проведены эллипсометрические измерения спектра отражения оксидного покрытия циркония для различных углов отражения на пластинах кремния и ситалла. Проведено электронно-микроскопическое исследование рельефа поверхности покрытий в зависимости от предварительной механической и химической обработки. Исследована также устойчивость полученных покрытий к химическому и механическому воздействию.

Ключевые слова: оксидное покрытие; толщина; магнетрон; распыление; плазма; кислород; аргон.

RESEARCH OF THE PARAMETERS OF OXIDE METAL COATINGS PRODUCED BY THE ION-PLASMA METHOD

A.M. Nazarov, A.I. Kamardin, Sh.U. Pulatov, A.Kh. Sharipov
Tashkent State Technical University,
2 University Str., Tashkent, Uzbekistan,
nazarov_58@rambler.ru, kadmon@bk.ru, shpulatov@mail.ru, Shasadulla1959@gmail.com

A technology has been developed for the manufacture of two-layer metal oxide coatings on glass, glass-ceramic and silicon substrates using ion-plasma treatment in vacuum. For the formation of two-layer coatings on glass, ceramic glass and silicon, the method of magnetron sputtering of refractory metals with the addition of reactive gas at the final stage of coating deposition and the method of magnetron sputtering followed by electrochemical processing were used. In the first case, when forming two-layer coatings using reactive sputtering, the coating deposition process was implemented in the variant of applying an oxide coating on a pre-deposited coating of a selected material (for example, aluminum, brass, steels and alloys) or in the variant of metal sputtering followed by the deposition of an oxide of the same metal. In any case, for the deposition of metal oxide, it is necessary to ensure a reproducible supply of a mixture of atomizing and reactive gases (argon and oxygen) into the vacuum working chamber. For the second option, coatings of refractory metals up to 1 μm thick are used, after which electrochemical treatment is carried out, as a result of which the surface layer of the metal coating is oxidized. Ellipsometric measurements of the reflection spectrum of a zirconium oxide coating for various reflection angles on silicon and glass-ceramic wafers have been carried out. An electron microscopic study of the surface relief of the coatings was carried out depending on the preliminary mechanical and chemical treatment. The stability of the resulting coatings to chemical and mechanical impact was also studied.

Keywords: oxide coating; thickness; magnetron; spraying; plasma; oxygen; argon.

Введение

Производство многих изделий невозможно представить без нанесения функциональных покрытий, то есть относительно тонких поверхностных слоев определенного состава. Говоря о функциональности, обычно имеется ввиду полезное использование различных физико - химических свойств покрытий - механических, оптических, каталитических, декоративных и других, или их комбинаций в совокупности с материалом подложки.

В этой связи актуально создание вакуумных технологических устройств, позволяющих формировать функциональные покрытия заданного состава и структуры, в том числе многокомпонентные и многослойные покрытия на основе вакуумно-плазменных процессов. Это важно с точки зрения решения актуальных прикладных

задач в промышленности по использованию слоев, наносимых на различные изделия. Применение разрабатываемых устройств и плазменных технологий позволит наносить функциональные покрытия сложного состава и применять вакуумную обработку для улучшения параметров материалов.

Среди множества различных методов нанесения покрытий особое место занимают ионно-плазменные процессы, процессы ионной и лучевой обработки поверхности, а также сочетание нескольких видов вакуумной обработки поверхности материалов. Их эффективность обусловлена возможностью получения покрытий высокой чистоты и однородности по толщине, формированием покрытий различного стехиометрического состава, сплавов, многослойных покрытий, соединений типа оксидов, нитридов и карбидов металлов [1].

Методы исследования

Для формирования двухслойных метало-оксидных покрытий, в том числе покрытий Zr-ZrO_2, Ta-Ta_2O_5, Ti-TiO_2 на стекле, ситалле, кремнии и слюде были использованы 2 метода:

- метод магнетронного распыления катодов-мишеней Zr, Ta, Ti с добавлением реактивного газа на конечной стадии осаждения покрытий;
- метод магнетронного распыления катодов-мишеней Zr, Ta, Ti с последующей электрохимической обработкой (анодным оксидированием) [2].

В первом случае при формировании двухслойных покрытий с использованием реактивного распыления процесс осаждения покрытий может быть реализован в варианте нанесения оксидного покрытия на заранее осажденное покрытие из выбранного материала (например, алюминия, латуни, сталей и сплавов) или в варианте распыления металла с последующим осаждением оксида этого же металла. В любом случае для осаждения оксида металла (например, титана, циркония, тантала, цинка) необходимо обеспечить воспроизводимую подачу в вакуумную рабочую камеру смеси распыляющего и реактивного газа (аргона и кислорода).

Исследуемые образцы на вращающейся оснастке предварительно обрабатывались потоком плазмы аргона при давлении рабочего газа порядка 10^{-1} Па, напряжениях на аноде до 5 кВ токами до 50 мА в течении 5-10 мин. При этом плоские образцы нагревались до температур 350-380 К. Затем включался источник магнетронного распыления и проводилось осаждение покрытий при напряжениях минус 440-550 В и токах разряда 2.0 А. При этом обработка источником плазмы может продолжаться. Для осаждения оксидных покрытий проводилось натекание кислорода от отдельного натекателя для получения газовой смеси Ar-O_2 в соотношении давлений (10:1-10:2) по вакуумметру. Скорость осаждения металлических покрытий Ti, Ta, Zr составляла примерно 1-2 нм/с, при осаждении оксидных покрытий скорость осаждения падала до значений 0.5 нм/с. Толщина покрытий, измеряемая микроинтерферометром варьировалась от 0.1 до 1.0 мкм, толщина оксидных покрытий не превышала 0.6 мкм.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры отражения оксидного покрытия циркония для различных углов отражения.

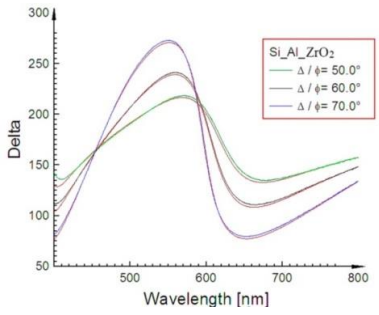


Рис. 1. Спектры отражения покрытия оксида циркония

Двухслойные покрытия могут быть использованы для получения ряда декоративных эффектов на поверхности ряда материалов, в частности, стекла, фарфора,

искусственных и природных камнях. В частности, могут быть сформированы рисунки с заданной топологией поверхности и цветовым оттенком. Также такие покрытия обеспечивают возможность создания зеркал с селективным отражением, например, для автомобильных зеркал заднего вида с эффектом снижения ослепления в ночное время.

Как показали исследования, пористость формируемых оксидных покрытий зависит от предварительной подготовки поверхности материала, его шероховатости и толщины оксидного покрытия. Для полированных поверхностей, предварительно очищенных химически (в кипящей перекисно-аммиачной смеси) и с использованием гидромеханической обработки поверхности пористость оксидных покрытий толщиной более 0.4 мкм не превышает 50-200 пор/см^2 (измерения по количеству пузырьков на поверхности в дистиллированной воде и напряжении 10-30 В между металлическим подслоем и внешним электродом).

Исследования показали высокую устойчивость оксидных покрытий тантала и циркония толщиной 0.3-0.6 мкм к растворителям, кислотам и щелочам. Так, если слой циркония и тантала легко разрушается в 2-3% растворе плавиковой кислоты или смеси азотной и плавиковой кислот, то слой оксида остается устойчивым к этому воздействию. Кислотостойкость в целом увеличивается в сотни раз и более. Разрушение происходит только в области пор в покрытии. Это позволяет при необходимости увеличить коррозионную стойкость изделий из сталей и сплавов за счет вакуумного нанесения таких слоев.

Большой интерес представляют механические свойства исследуемых покрытий, которые определяются комплексом предварительной химической обработки поверхности материалов, вакуумной пучково-плазменной обработкой и параметрами формируемого покрытия. Механическая стойкость покрытий (адгезионная прочность) оценивалась методом нормального отрыва приклеенных стальных стержней с площадью контакта 1 мм^2.

Испытания на царапание твердым индентором покрытий толщиной около 0.6 мкм также показывают значения адгезионной прочности свыше 100 МПа. При абразивном износе покрытий наблюдается постепенное изменение цвета покрытия и отслоение покрытия в отдельных зонах с пониженной адгезией (не более 1-5% от общей площади).

В целом такие покрытия на твердых полированных материалах, в частности, стеклоподобных подложках, представляют интерес для ряда практических применений, в частности, в качестве защитно-декоративных покрытий и химически устойчивых слоев.

Заключение

Проведены исследования по формированию многослойных покрытий и их плазменной обработке в условиях вакуума. Исследованы спектры отражения, поверхностная топология, стойкость полученных оксидных покрытий на щелочно-кислотное и механическое воздействие, результаты которых показали их практическую применимость в качестве защитных и декоративных слоев.

Библиографические ссылки

1. Раджабов Т.Д., Назаров А.М., Камардин А.И., Симонов А.А., Пулатов Ш.У. Вакуумные и фотонные технологии создания рельефных, композиционных и экранирующих покрытий. Ташкент: Тафаккур; 2019.135с.
2. Камардин А.И., Симонов А.А., Игамов Б.Д., Овчаренко А.Г. Формирование и применение вакуумных двухслойных метало-оксидных покрытий. Материалы XIII Международной научно-практической конференции «ИнМаш-2022». Барнаул: АлтГТУ; 2022. С. 235-241.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ НЕЙТРОННОГО ПОТОКА 4-ГО КАНАЛА ЦИКЛИЧЕСКОГО УСКОРИТЕЛЯ Р7-М

А.Е. Овсенёв, М.В. Гладких, Н.В. Смольников, М.Н. Аникин,
И.И. Лебедев, А.Г. Наймушин
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», пр. Ленина 30, Томск 634050, Россия,
aeo3@tpu.ru, mvg23@tpu.ru, nvs38@tpu.ru, amn@tpu.ru, iil@tpu.ru, agn@tpu.ru

Ускорители заряженных частиц играют важную роль в современной физике, медицине и промышленности, обеспечивая доступ к высокоэнергетическим пучкам различных заряженных частиц. Одним из ключевых аспектов использования ускорителей является их потенциал в качестве источников нейтронов. Нейтроны имеют особую значимость в различных областях исследований, таких как ядерная физика, медицинская диагностика и терапия, промышленные приложения и безопасность ядерной энергетики.

На сегодняшний момент в ТПУ работает и активно используется циклотрон Р-7М. Однако, проблема отсутствия как универсальной модели источника нейтронов, так и полноценной модели экспериментальных каналов стоит особенно остро, в следствии того, что ускоритель используется в целях нейтронной терапии. Выявление закономерностей формирования пучка нейтронного излучения и дальнейшая постройка модели источника на основе данных закономерностей позволила бы существенно упростить и ускорить работы, связанные с оценкой дозовых нагрузок на пациента.

Ключевые слова: циклический ускоритель Р7-М; бор-нейтронозахватная терапия; быстрые нейтроны; нейтронно-активационные мишени; нейтронно-активационный анализ.

EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE NEUTRON FLUX DENSITY OF THE 4-TH CHANNEL OF THE CYCLIC ACCELERATOR P7-M

Aleksandr Ovsenev, Mikhail Gladkikh, Nikita Smolnikov, Mikhail Anikin,
Ivan Lebedev, Artem Naymushin
National Research Tomsk Polytechnic University,
30 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia,
aeo3@tpu.ru, mvg23@tpu.ru, nvs38@tpu.ru, amn@tpu.ru, iil@tpu.ru, agn@tpu.ru

Currently, oncological diseases occupy one of the leading places among the causes of premature death of people. For example, in 2019, oncological diseases caused every sixth death in Russia [1]. And due to the further deterioration of the environmental situation, the number of oncological diseases will only grow. Therefore, the development and implementation of new promising technological methods for the treatment of malignant neoplasms is still ongoing.

One of the promising methods of cancer treatment is boron-neutron capture therapy (BNRT) [2]. BNRT is a binary form of radiotherapy, in which a non–radioactive isotope B10 is delivered to tumor cells with special preparations and further irradiation of these cells with a stream of epithelial neutrons. As a result of the interaction of the neutron flux with the boron isotope, an instantaneous nuclear reaction $B^{10}(n,\alpha)Li^{7}$ occurs with the release of an energy of 2.79 MeV. The α-particle has an energy of 1.47 MeV and due to the large mass and low mileage of this particle, the death of a cancer cell occurs.

Both research nuclear reactors and accelerators of various types are used as a source of epithermal neutron flux for BNZT. Despite the positive clinical results [3], conducting therapy on research reactors is a rather complex and expensive process. Therefore, charged particle accelerators have the greatest prospects.

In world practice, two types of charged particle accelerators are mainly used for the purposes of BNZT: linear and cyclic. Their work is based on the interaction of incoming particles with targets of various types and materials and the further emission of a neutron flux of a certain energy and spectrum. Practically, all types of accelerators use

two variants of targets for the formation of a neutron flux: a lithium target with incoming protons $Li^7(p,n)Be^7$ and a beryllium target with incoming deuterons $Be^9(d,n)Be^{10}$.

Keywords: cyclic accelerator P7-M; boron-neutron capture therapy; fast neutrons; neutron activation targets; neutron activation analysis.

Введение

В настоящее время онкологические заболевания занимают одно из лидирующих мест среди причин преждевременной смерти людей. Так, например, в 2019 году онкологические заболевания стали причиной каждой шестой смерти в России [1]. И из-за дальнейшего ухудшения экологической обстановки, количество онкологических заболеваний будет только расти. Поэтому, разработка и внедрение новых перспективных технологических методов лечения злокачественных новообразований до сих пор продолжается.

В Томском политехническом университете также имеется свой ускорители заряженных частиц. Данный ускоритель циклического типа и имеет 7 каналов для облучения материала различными видами заряженных частиц. Четвертый же канал ускорителя предназначен для проведения лучевой терапии рака быстрыми нейтронами. На данном канале осуществляется взаимодействие дейтронов с бериллиевой мишенью и дальнейшем облучением пациентов в специально оборудованном для этого помещении.

В данной работе предполагается провести различные теоретические и экспериментальные исследования для формирования плотности потока эпитепловых нейтронов на циклическом ускорителе Р7-М для целей бор-нейтронозахватной терапии.

Результаты и их обсуждение

В качестве детекторов при проведении экспериментов в 4-м канале циклического ускорителя Р7-М (рис. 1) использовались аттестованные детекторы с известной массой и числом ядер мишени, которое указывается в свидетельстве о метрологической аттестации набора комплектов нейтронных АКН №415 для пороговых детекторов и свидетельстве о метрологической аттестации набора активационных комплектов нейтронных тепловых АКН-Т-10 №401.

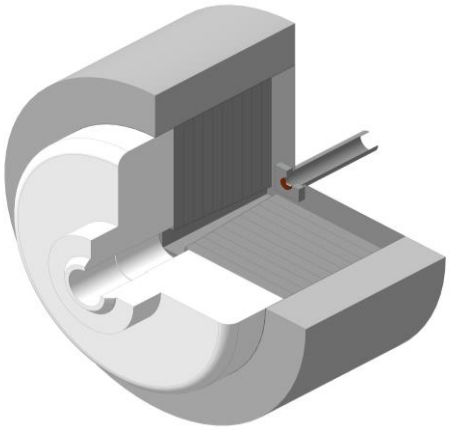


Рис. 1. 4-й канал циклического ускорителя Р7-М

В качестве детекторов были выбраны образцы из индия и никеля, это объясняется их наличием, доступностью, а также удобными для данного эксперимента значениями периода полураспада. Облучение образцов проводилось на токе пучка дейтронов 35 мкА в течении 60 минут.

Измерение активности облученных образцов проводилось на многоканальном гамма-спектрометре для измерения рентгеновского и гамма-излучения «Canberra» (УРС-06/07).

Далее были рассчитаны абсолютные значения плотности потока быстрых нейтронов в экспериментальном канале ускорителя Р-7М. Результаты измерений и расчетов детекторов из индия и никеля представлены в таблице 1.

Далее был проведен математический расчет в программном комплексе PHITS.

В таблице 2 представлены расчетные значения плотности потока быстрых нейтронов из программного комплекса PHITS.

На рис. 2 приведены сравнения экспериментально полученных результатов

Табл. 1. Абсолютные значения плотности потока быстрых нейтронов в экспериментальном канале ускорителя Р-7М

	Ф, $см^{-2}·с^{-1}$
In	$1.84·10^{8}$
	$1.82·10^{8}$
Ni	$9.08·10^{7}$
	$9.12·10^{8}$

Табл. 2. Расчетные плотности потока быстрых нейтронов в программном комплексе PHITS

Пороговая энергия, МэВ	Тип реакции	Расчетные значения, $см^{-2}с^{-1}$
1.2	$In^{115}(n,n')In^{115m}$	$(9.78±2.44)·10^{7}$
2.3	$Ni^{58}(n, p)Co^{58}$	$(8.43±2.10)·10^{7}$

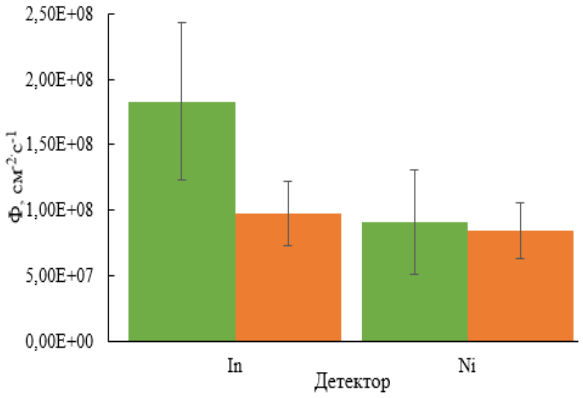


Рис. 2. Результаты экспериментальных и расчетных значений плотности потока быстрых нейтронов

плотности потока быстрых нейтронов с расчетными из программного комплекса PHITS.

Заключение

В результате проведения расчетно-экспериментального определения параметров нейтронных полей в экспериментальном канале были получены значения, плотности потока нейтронов в диапазоне от 1.2 МэВ до 13 МэВ составило $1.83·10^{8}$ $см^{-2}·с^{-1}$, расчетное значение составило $9.78·10^{7}$ $см^{-2}·с^{-1}$ для индиевых фольг, относительная погрешность составила 87 %, что говорит, что никелевые фольги более точных в данной методике.

Результаты по никелевым фольгам экспериментальных и расчетных значений плотности потока быстрых нейтронов составили $9.08·10^{7}$ $см^{-2}·с^{-1}$ и $8.43·10^{7}$ $см^{-2}·с^{-1}$. Их степени сходимости достаточны, чтобы утверждать, что данные, получаемые в актуализированной модели программного обеспечения PHITS, можно использовать с целью последующего использования для проведения радиометрических испытаний.

Библиографические ссылки

1. Каприн А.Д., Старинский В.В., Шахзадова А.О. Злокачественные новообразования в России в 2019 году (заболеваемость и смертность), 2017. 131 с.
2. Sauerwein W.A.G. et al. (ed.). Neutron capture therapy: principles and applications. Springer Science & Business Media, 2012.
3. Sakurai Y., Kobayashi T. The medical-irradiation characteristics for neutron capture therapy at the Heavy Water Neutron Irradiation Facility of Kyoto University Research Reactor. *Medical physics* 2002; 29(10): 2328-2337.

ОСОБЕННОСТИ НАПЫЛЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НАНОСТРУКТУР НА МЕТАЛЛИЧЕСКУЮ ПОВЕРХНОСТЬ СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЕНСОРОВ

М.П. Патапович[1)], М.А. Малец[1)], Н.Х. Чинь[2)], Н.А. Лапцевич[1)]
[1)]*Белорусская государственная академия связи,*
ул. Ф. Скорины 8/2, Минск 220076, Беларусь, mpetpat@mail.ru
[2)]*Университет Винь, Винь, Вьетнам*

Изучена возможность получения нанопленок на металлической поверхности при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на оловосодержащие мишени в атмосфере воздуха. Эксперименты проводились с помощью лазерного двухимпульсного лазерного атомно-эмиссионного многоканального спектрометра LSS-1. При проведении экспериментов энергия импульсов составляла 53 мДж, а межимпульсный интервал - 10 мкс. Исследованы процессы формирования определенного компонентного состава приповерхностной лазерной плазмы и изучено влияние параметра расфокусировки между сдвоенными лазерными импульсами при их воздействии на поверхность облучаемого образца. Проиллюстрировано развитие методов получения нанокластеров химических элементов при проведении спектроскопических исследований лазерной плазмы, образованной при воздействии двух последовательных импульсов на мишень. Данный способ позволяет получать наноструктуры как чистых металлов, так и композиционных сплавов. Показана возможность напыления нанопленок для создания газочувствительных сенсоров.

Ключевые слова: сдвоенные лазерные импульсы; лазерная плазма; послойный анализ; нанопорошковые технологии; атомно-эмиссионная многоканальная спектрометрия.

FEATURES OF DEPOSITATION OF MULTICOMPONENT NANOSTRUCTURES ON A METAL SURFACE BY DUAL LASER PULSES TO CREATE GAS-SENSITIVE SENSORS

M.P. Patapovich[1)], M.A. Malets[1)], N.H. Trinh[2)], N.A. Laptsevich[1)]
[1)]*Belarusian State Academy of Communications,*
8/2 F. Skorina Str., 220076 Minsk, Belarus, mpetpat@mail.ru
[2)]*Vinh University, Vinh, Vietname*

Interest in studying various options for the formation of stable nanostructures and the creation of semiconductor devices is of both fundamental and applied importance, since materials consisting of metal oxides are widely used in various fields of modern technology. These materials, in addition to unique optoelectronic properties, are characterized by high surface reactivity. For example, zinc oxide is a wide-gap semiconductor, and tin oxide (SnO_2) can be used to create chemical sensors, as it is transparent to visible light. Copper, both in its pure form and as an integral part of an alloy with other components, is used for the production of various products.

The possibility of obtaining nanofilms on a metal surface under the action of double laser pulses on tin-containing targets in an air atmosphere has been studied. The experiments were carried out using a laser two-pulse laser atomic emission multichannel spectrometer LSS-1. The processes of formation of a certain component composition of near-surface laser plasma have been studied, and the effect of the defocusing parameter between doubled laser pulses upon their action on the surface of an irradiated sample has been studied.

The development of methods for obtaining nanoclusters of chemical elements during spectroscopic studies of laser plasma formed by the action of two successive pulses on a target is illustrated, when the processes of heating and evaporation of the microdroplet fraction from the first pulse, as well as the pressure of the shock wave due to the action of the second pulse, are superimposed on the primary processes of plasma formation. This method makes it possible to obtain nanostructures of both pure metals and composite alloys, which in the future will determine the possibility of deposition of nanofilms to create gas-sensitive sensors.

Keywords: double laser pulses; laser plasma; layer-by-layer analysis; nanopowder technologies; multichannel atomic emission spectrometry.

Введение

В качестве активных элементов устройств газового контроля могут быть использованы оксиды полупроводниковых материалов, которые характеризуются рядом определенных свойств: высокой чувствительностью к составу газовой фазы, каталитической активностью, а также высокой реакционной способностью поверхности [1]. Следовательно, развитие методов синтеза наночастиц с требуемыми свойствами является очень важной практической задачей. В частности, в состав качественных нанопленок могут входить олово, медь и цинк, что диктуется потребностями быстро прогрессирующих современных нанотехнологий. Для создания подобных объектов используется техника импульсного лазерного напыления.

Методика эксперимента

Для изучения процессов напыления наноструктур на металлическую поверхность и проведения послойного анализа применялся метод лазерной атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии на приборе LSS-1, изготовленном СП «ЛОТИС ТИИ», с использованием сдвоенных лазерных импульсов. Он включает в себя в качестве источника возбуждения плазмы двухимпульсный неодимовый лазер, где имеется возможность регулирования временного интервала между импульсами. 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. При проведении данного исследования данный интервал составлял 10 мкс, а энергия импульсов находилась в диапазоне от 20 до 60 мДж. Размер точки фокусировки составлял порядка 50 мкм [2, 3]. Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при нормальном атмосферном давлении. В ходе проведенных предварительных исследований были выбраны оптимальные режимы работы и длины волн аналитических линий химических элементов: для меди –510,953 нм; для олова – 452,720 нм, для железа – 438,587 нм.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 в качестве примера приведены зависимости интенсивности линий олова и цинка от номера последовательных лазерных импульсов, воздействующих на поверхность исследуемых объектов.

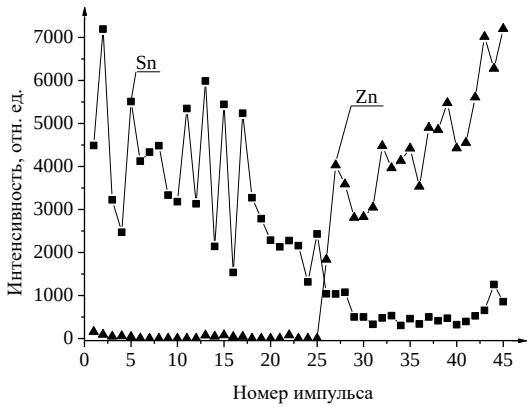


Рис. 1. Зависимости интенсивности линий олова и цинка от номера лазерного импульса

Полученные результаты отражают тот факт, что линия цинка начинает проявляться после 26-го импульса. Олово продолжает поступать в лазерный факел.

С целью более глубокого понимания скрытых механизмов воздействия сдвоенных лазерных импульсов на мишень, необходимо рассмотреть процессы и на поверхности, и в приповерхностной плазме. На образование нанопленок многокомпонентных сплавов могут влиять не только временной интервал и число сдвоенных импульсов, но и параметр расфокусировки, что обеспечивалось смещением мишени по отношению к фокусу. Увеличение параметра расфокусировки приводит к росту площади лазерного пятна на поверхности образца и к снижению плотности потока излучения. В частности, при изменении данного параметра от нуля до 5 мм интенсивность линии химического элемента может уменьшиться более чем на два порядка.

Поэтому для оценки результата воздействия лазерных импульсов на металличе-

скую поверхность необходимо изучить влияние расфокусировки на интенсивности спектральных линий химических элементов, входящих в состав наноструктур. С этой целью в качестве примера на рис. 2 приведена зависимость интенсивности линий олова и меди от параметра расфокусировки.

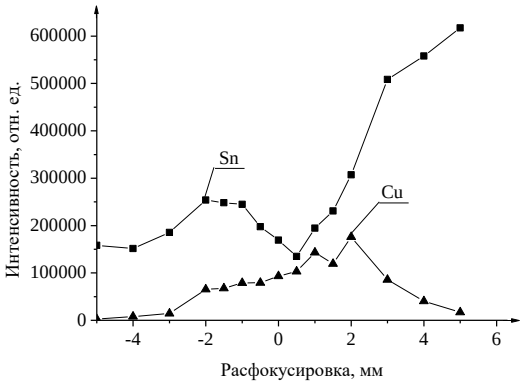


Рис. 2. Зависимость интенсивности линий олова и меди от параметра расфокусировки

Следует отметить, что наиболее важную роль в образовании нанокластеров в лазерной плазме играют процессы ионизации и рекомбинации ионов. Это определяется плотностью потока лазерного излучения, потенциалом ионизации атомов, составляющих лазерную мишень, и диаметром пятна фокусировки.

Заключение

Проведенные спектроскопические исследования лазерной плазмы, образуемой вблизи многокомпонентной мишени, при воздействии на нее серии мощных сдвоенных лазерных импульсов, позволяют сделать вывод о наличии возможности управления и контроля компонентным составом плазмы. Соответственно, подбор оптимальных условий проведения эксперимента может обеспечить управление количеством частиц необходимых элементов в полученном составе наноструктур. В частности, менять состав и свойства полученных нанопленок многокомпонентных сплавов можно путем снижения лазерного излучения, что достигается изменением площади лазерного пятна на облучаемой поверхности. Полученные таким способом структуры могут использоваться для создания газочувствительных сенсоров.

Библиографические ссылки

1. Ильин А.П., Мостовщиков А.В., Коршунов А.В., Роот Л.О. Особенности физико-химических свойств нанопорошков и наноматериалов: учебное пособие. 2-е изд., испр. и доп. Томск: Изд-во ТПУ; 2017. 212 с.
2. Баззал Х., Воропай Е.С., Зажогин А.П., Патапович М.П. Исследование влияния формы канала на процессы образования нанокластеров AlN и AlO в плазме при воздействии серий сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевую мишень в воздушной атмосфере. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов* 2019; (11): 57-64.
3. Григорьянц А.Г. Основы лазерной обработки материалов. М.: Машиностроение; 1989: 304 с.

ОБРАБОТКА СПЛАВА WC-CO НАНОСЕКУНДНЫМИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ АЛМАЗНОГО ПОКРЫТИЯ

В.Е. Рогалин[1)], В.Ю. Железнов[1)], Т.В. Малинский[1)], Ю.В. Хомич[1)], Е. Е. Ашкинази[2)], Д.Н. Совык[2)], Е.В. Заведеев[2)], С.В. Федоров[3)], А.П. Литвинов[4)]
[1)]*Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Дворцовая наб. 18, Санкт-Петербург 191186, Россия*
[2)]*Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН», ул. Вавилова 38, Москва 119991, Россия*
[3)]*Московский государственный технологический университет «СТАНКИН», Вадковский пер. 1, Москва 127994, Россия*
[4)]*Московский политехнический университет, ул. Большая Семёновская 38, Москва 107023, Россия*
vyuzheleznov@ieeras.ru, tmalinsky@yandex.ru, ykhomich@yandex.ru, v-rogalin@mail.ru, jane50@list.ru, sovyk@inbox.ru, dodeskoden@gmail.com, mrartem.litvinov35801@mail.ru, sv.fedorov@icloud.com

С целью подготовки полированной поверхности сплава WC–Co перед нанесением упрочняющего алмазного покрытия (АП) она была модифицирована сканированным мощным излучением наносекундного ультрафиолетового (УФ) лазера. Выявлен оптимальный режим воздействия - плотность энергии We = 1 - 2 Дж/см^2. Обнаружена экспериментальная зависимость средней шероховатости поверхности WC–Co по площади Sa = 0.45 We +0.3. Затем термообработанная поверхность была химически протравлена по методу Мураками и Каро. После чего, нанесен барьерный слой W толщиной 600 нм путем магнетронного напыления. После этого заметно изменилась зависимость Sa от We. Она приобрела вид: Sa = 0.13 We +0.1.

Ключевые слова: сплав карбида вольфрама (WC–Co); лазерная термообработка; модификация поверхности; алмазное покрытие (АП); травление; барьерный слой.

TREATMENT OF WC–CO ALLOY WITH NANOSECOND ULTRAVIOLET LASER PULSES BEFORE DEPOSITION OF DIAMOND COATING

V.E. Rogalin[1)], V.Yu. Zheleznov[1)], T.V. Malinskiy[1)], Yu.V. Khomich[1)], E.E. Ashkinazi[2)], D.N. Sovyk[2)], E.V. Zavedeev[2)], S.V. Fedorov[3)], A.P. Litvinov[4)]
[1)]*Institute of Electric Phisics and Electric Power Engineering, RAS, 18 Dvortsovaya Quay, 191186 St. Petersburg, Russia*
[2)]*Prokhorov General Physics Institute of the, RAS, 38 Vavilov Str., 119991 Moscow, Russia*
[3)]*Moscow State University of Technology "STANKIN", 1 Vadkovsky Per., 127055 Moscow, Russia*
[4)]*Moscow Polytechnic University, 38 B Semenovskaya Str., 107023 Moscow, Russia*
vyuzheleznov@ieeras.ru, tmalinsky@yandex.ru, ykhomich@yandex.ru, v-rogalin@mail.ru, jane50@list.ru, sovyk@inbox.ru, dodeskoden@gmail.com, mrartem.litvinov35801@mail.ru, sv.fedorov@icloud.com

Cobalt tungsten carbide (WC-Co) alloy tools are used in the processing of constructive materials. New, difficult-to-machine materials such as carbon-fiber-reinforced polymers; silumin with a high silicon content (up to 20%), etc. increase the requirements for the tool. Therefore, in these cases, WC-Co tools are often used, on the surface of which a strong diamond coating (DC) is applied, which increases the durability of the tool. There are technological problems, caused by the catalytic features of Co to stimulate the formation of a graphite phase when carbon is deposited. Complex technological tricks are used to prevent contact of Co with carbon. The coating was applied by the method

of plasma chemical deposition from microwave plasma (MPCVD) in order to crystallize carbon in the diamond. The preparation of the substrate consisted in the content impoverishment of the Co on the WC-Co surface and difficulty in diffusion of Co from the bulk. To prepare the working surface of WC–Co in order to increase the effective area before applying the hardening DC, it was modified by scanned high-power radiation of a pulse-frequency nanosecond ultraviolet (UV) laser. An experimental dependence of the average surface roughness of WC–Co over the area Sa = 0.45 We + 0.3 was found. The optimal mode of action is revealed - the energy density We = 1 - 2 J/cm^2. The laser-treated surface was etched according to the Murakami and Caro method. To protect the surface from diffusion of Co from the bulk, a barrier layer W 600 nm thick was deposited by magnetron sputtering. After that, the dependence of the roughness on the radiation energy density changed. It took the form: Sa = 0.13 We +0.1. After each step, the surface was controlled using scanning electron microscopy (JSM-7001F, JEOL) and optical profilometry (Zygo NewView 7300).

Keywords: tungsten carbide alloy (WC–Co); laser heat treatment; surface modification; diamond coating (DC); etching; barrier layer.

Введение

Износостойкие инструменты из сплава карбида вольфрама (WC-Co) применяются в обработке конструкционных материалов.

Использование труднообрабатываемых материалов, таких как, усиленные углеродным волокном полимеры; силумин с высоким содержанием кремния (до 20 %) и др. повышает требования к инструменту. Поэтому, в этих случаях часто используют инструмент из WC-Co, с нанесенным АП [1], повышающим его износостойкость. К сожалению, из-за каталитических особенностей Co стимулировать в углероде кристаллизацию в графитовой фазе, необходимо минимизировать присутствие Co на поверхности. Для обхода проблемы разработаны решения, предназначенные для предотвращения контакта Co с углеродом [1]. Нанесение АП проводится методом осаждения из микроволновой плазмы (MPCVD). Подготовка подложки заключается в обеднении содержания Co на поверхности WC-Co и затруднении диффузии Co из объема. Используются различные методы. Например, в [2] перед нанесением АП использована ионная имплантация Nb и Zr.

Для модификации поверхности материалов весьма эффективна поверхностная обработка лазерными импульсами [3]. Известны два основных режима. Это широко известный абляционный режим, наблюдаемый при We ≥ 1 Дж/см^2 (при воздействии наносекундных УФ импульсов) [4]. При We ~ 0.1 – 1.0 Дж/см^2 обнаружен оптикопластический эффект, при котором заметные термомеханические явления наблюдаются на поверхности металла еще в конденсированном состоянии [5].

Основная часть

Ранее [6], воздействие на WC-Co импульсами Nd:YAG лазера (третья гармоника, длина волны λ = 355 нм) исследовалось в режиме одиночных пятен. Сейчас, с целью роста эффективной площади поверхности, необходимой для улучшения адгезии АП, применено сканирование излучения.

Обработка подложки WC-Co производилась сфокусированным излучением Nd:YAG лазера (λ = 355 нм, длительность импульса τ = 10 нс, а энергия - до 8 мДж).

Частота излучения неподвижного луча f = 100 Гц. Образец перемещался по растровой траектории ("змейка") на трехкоординатном столике, управляемом ноутбуком. Перекрытие соседних пятен (*k*) ≥ 98 %. Каждый участок подвергался воздействию ~ 30 лазерных импульсов.

Обработка контролировалась оптическим профилометром Zygo New View 7300 и растровым электронным микроскопом (РЭМ) JSM-7001F, JEOL.

После лазерного воздействия в едином процессе проведено травление образцов по Мураками (552 с.) и Каро (4 с.) и затем магнетронное напыление W (600 нм). По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии при зондировании материала через барьерный

слой W на глубину примерно 3 мкм (энергия электронов 30 кэВ) концентрация Co была снижена в среднем до 0.15 вес.%. Это надежно предотвращает образование неалмазного углерода и гарантируют высокую адгезию покрытия с подложкой. Учтена специфика РЭМ, завышающая содержание углерода [7].

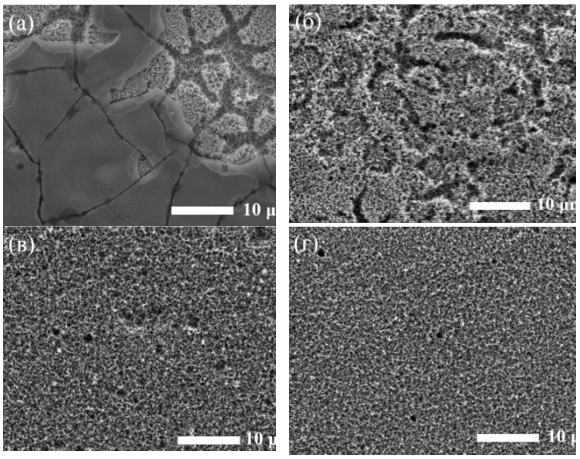


Рис. 1. Эволюция морфологии поверхности (РЭМ) после воздействия серией лазерных импульсов и травления Co реагентами Мураками (552 с.) и Каро (4 с.); We излучения, Дж/см^2 : (а) 0.2; (б) 0.34; (в) 1.035; (г) 2.02

Такая обработка поверхности позволила плавно регулировать величину S_a WC-Co перед нанесением АП. Ранее, ее регулировали механически, в частности, пескоструйной обработкой. Лазерная обработка оказалась значительно перспективней и позволяет эффективно очистить поверхность WC-Co от загрязнений, в частности, от нанопленок металлов, плохо влияющих на адгезию.

Эволюция морфологии поверхности показана на рис. 1 в изображении РЭМ после лазерной обработки и травления Co.

Заключение

Обработанная лазером поверхность WC-Co однородна по площади. Средняя шероховатость монотонно зависит от плотности энергии (S_a ~ К · We). После травления S_a заметно уменьшается, и величина К также изменяется. Определен оптимальный режим лазерной обработки для подготовки поверхности WC-Co к нанесению АП. Это - We =1-2 Дж/см^2.

Благодарности

Лазерное воздействие проводились в ИЭЭ РАН в рамках государственного задания по научной деятельности № 75-03-2022-056; выбор методов и проведение последующей обработки поверхности твердого сплава, исследование состава и морфологии поверхности выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 22-19-00694.

Библиографические ссылки

1. Ашкинази Е.Е., Хомич А.В., Рогалин В.Е., Большаков А.П., Совык Д.Н., Мытарев М.А., и др. Алмазный инструмент с повышенной износостойкостью для труднообрабатываемых композиционных материалов. *Физика и химия обработки материалов.* 2019; (5): 42-67.
2. Ашкинази Е.Е., Федоров С.В., Мартьянов А.К., Седов В.С., Обрезков О.И., Хмельницкий Р.А., и др. Исследование стойкости к разрушению алмазных покрытий сплава WC—Co, модифицированного ионной имплантацией. *Деформация и разрушение материалов* 2023; (5): 14-20.
3. Хомич В.Ю., Шмаков В.А. Механизмы и модели прямого лазерного наноструктурирования материалов. *Успехи физических наук*. 2015; 185(5): 489-499.
4. Анисимов С.И., Имас Я.А., Романов Г.С., Ходыко Ю.В. Действие излучения большой мощности на металлы. Москва: Наука; 1970. 272 с.
5. Железнов Ю.А., Малинский Т.В., Миколуцкий С.И., Рогалин В.Е., Хомич Ю.В., Ямщиков В.А., и др. Модификация поверхности твердого сплава WC-3% Co мощными наносекундными ультрафиолетовыми лазерными импульсами. *Деформация и разрушение материалов*. 2020; (11): 11-14.
6. Малинский Т.В., Рогалин В.Е. Предпороговые эффекты при воздействии ультрафиолетовых лазерных импульсов на медь и ее сплавы. *Журнал технической физики*. 2022; 92(2): 268-273.
7. Галушка В.В., Биленко Д.И. Снижение влияния артефактов при рентгеноспектральном микроанализе в электронной микроскопии. *Вестник Саратовского государственного технического университета*. 2010; 4(3): 20-25.

ВЛИЯНИЕ АЗОТИРОВАНИЯ В ПЛАЗМЕ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ 40Х

А.В. Тюньков, Д.Б. Золотухин, Ю.Г. Юшков
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
пр. Ленина 40, Томск 634050, Россия,
tyunkov84@mail.ru, zolotukhinden@gmail.com, yushkovyu@mail.ru

Осуществлено диффузионное насыщение поверхности стали 40Х азотом в плазме электронного пучка, формируемого источником электронов с плазменным катодом. Проведен рентгенофазовый анализ азотированных образцов. Установлено, что с увеличением температуры поверхности образцов при азотировании существенным образом меняется структурно-фазовый состав поверхностных слоев. При температурах 460 – 490 °С в рентгенограммах регистрируются пики фаз Fe_3N и Fe_4N, а также малоинтенсивные рефлексы фаз Cr_2FeN и Cr_2FeO_4. Увеличение температуры свыше 500 °С приводит к трансформации фазового состава, объемная доля фазы Fe_4N становится доминирующей. При температуре поверхности свыше 620 °С преобладает фаза α-Fe. Продолжительность азотирования не влияет на исчезновение или появление новых фаз, однако влияет на их объемную долю в поверхностном слое.

Ключевые слова: пучковая плазма; ионно-плазменное азотирование; сталь 40Х.

THE EFFECT OF NITRIDING IN THE ELECTRON BEAM PLASMA ON THE STRUCTURAL PHASE COMPOSITION OF THE 40X STEEL SURFACE

A.V. Tyunkov, D.B. Zolotukhin, Yu.G. Yushkov
Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,
40 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia,
tyunkov84@mail.ru, zolotukhinden@gmail.com, yushkovyu@mail.ru

Diffusion saturation of the surface of steel AISI 5135 with nitrogen in the plasma of an electron beam formed by an electron source with a plasma cathode was carried out. X-ray phase analysis of nitrided samples was carried out. It has been established that with an increase in the surface temperature of the samples during nitriding, the structural-phase composition of the surface layers changes significantly. At temperatures of 460 °C – 490 °C, peaks of the Fe_3N and Fe_4N phases, as well as reflections of the low-intensity Cr_2FeN and Cr_2FeO_4 phases, are recorded in the X-ray diffraction patterns. An increase in temperature above 500 °C leads to the transformation of the phase composition, the volume fraction of the Fe_4N phase becomes dominant. At a surface temperature above 620, the α-Fe phase predominates. The duration of nitriding does not affect the disappearance or appearance of new phases, however, it affects their volume fraction in the surface layer. With an increase in the nitriding time from one to two hours, the volume fraction of the phase Fe_3N increases to 60%. with a further increase in the nitriding time, the volume fraction of the phase Fe_3N decreases. samples nitrided for 3 hours and 4 hours do not differ in phase composition.

Keywords: beam plasma; ion-plasma nitriding; 40X steel.

Введение

Легированная конструкционная сталь 40Х широко применяется в изготовлении высокопрочных деталей механизмов и конструкций таких как валов, осей, полуосей, и др., поскольку обладает высокими показателями твердости и выносливости. В связи с наличием хрома в составе сплава 40Х, детали, изготовленные из него, имеют высокий запас прочности и устойчивости к коррозии, рассчитаны на длительные нагрузки, выдерживают резкий перепад температур, легко подвергаются операциям резки. Однако, несмотря на характеристики указанного выше сплава стали, увеличение срока службы деталей, выполненной из нее, остается актуальной задачей.

Проблема повышения твердости, износо- и коррозийной стойкости конструкци-

онных материалов в настоящее время решается модификацией поверхностного слоя изделий за счет диффузионного насыщения поверхности азотом.

Существует множество способов осуществления азотирования: газовое, жидкостное в солевых растворах, ионно-плазменное. В результате реализации механизмов диффузии методы позволяют получать слои толщиной сотни микрометров и характеристиками поверхности, в разы превышающими характеристики поверхности исходных деталей. Причем, характеристики поверхностных слоев связаны с их структурно-фазовым составом [1].

На протяжении последних десятилетий активно развивается один из методов ионно-плазменного азотирования – азотирование в плазме электронного пучка. Для генерации плазмы используется источник электронов с плазменным катодом, функционирующий в области среднего вакуума. Функционально электронно-лучевая пушка позволяет обеспечить необходимый температурный режим азотируемого изделия и генерацию плотной плазмы без использования дополнительных источников электрического смещения или нагрева [2].

Настоящая статья посвящена исследованию структурно-фазового состава стали марки 40Х, азотированной в пучковой плазме, генерируемой форвакуумным источником электронов при различных температурах и времени процесса.

Описание эксперимента

В качестве материала образцов для эксперимента использовалась конструкционная сталь 40Х, которая подвергалась процессу азотирования при различных температурах поверхности образца (с трехчасовой выдержкой) и времени (при постоянной температуре 460 °С). Образцы располагались на танталовом тигле, электрически связанным с коллектором (рис. 1). Азотирование осуществлялось в пучковой плазме, генерируемой форвакуумным источником электронов с плазменным катодом. Подробная схема и принцип работы источника электронов представлены в [3]. При транспортировке электронного пучка в атмосфере азота при давлении 5 Па формировалась плотная плазма с высоким содержанием атомарного азота [2].

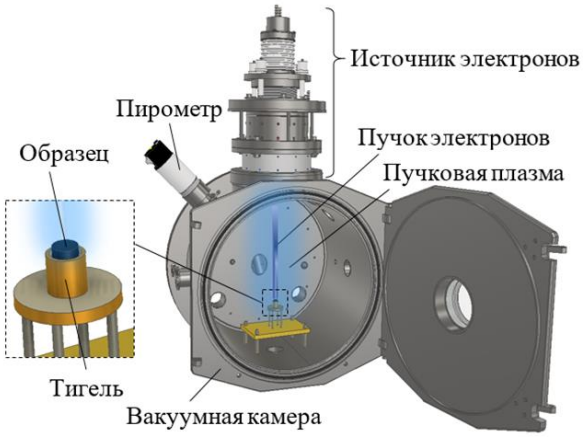


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Электронный пучок имел следующие показатели ускоряющего напряжения и тока: 4.3 кВ и 100 мА соответственно. Пучок фокусировался на заземленном образце стали и нагревал его до необходимой температуры (460 - 620 °С). Температура образца изменялась за счет изменения диаметра пучка, а, следовательно, мощности, приносимой им на поверхность образца. Контроль температуры осуществлялся инфракрасным пирометром. Вакуум в камере обеспечивался турбомолекулярным насосом со скоростью откачки 300 л/с. Давление остаточной атмосферы составляло 0.05 Па.

Рентгенофазовый анализ (РФА) состава модифицированного слоя проводился на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с монохроматизированным CuK_{α}-излучением в геометрии прямого пучка. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF 4+ [4], а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Результаты и их обсуждение

Согласно данным рентгеноструктурного анализа на рентгенограммах от

исходного образца (рис. 2а) наблюдаются интенсивные линии кубической фазы α-Fe (#00-006-0696).

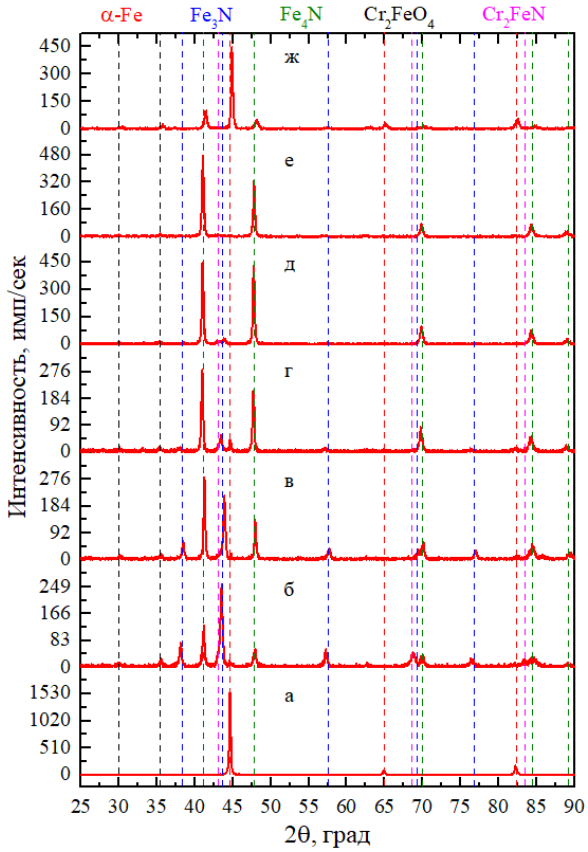


Рис. 2. Влияние температуры образца при азотировании на структурно-фазовый состав образцов: а – исходный образец; б – 460 °С; в – 490 °С; г – 520 °С; д – 550 °С; е – 580 °С; ж – 620 °С

На рентгенограммах образцов после азотирования при температуре 460°С (рис. 2б) рефлексы от фазы α-Fe практически отсутствуют, однако присутствуют рефлексы от гексагональной Fe_3N фазы (# 04-007-2962), кубической фазы Fe_4N (# 04-006-2533) и малоинтенсивные рефлексы от гексагональной Cr_2FeN-фазы (# 04-020-7067) и кубической Cr_2FeO_4-фазы (# 04-021-2314). Можно предположить, что в результате азотирования при температуре 460°С на поверхности образцов образуется слой, состоящий преимущественно из смеси фаз Fe_3N (~50 об.%) и Fe_4N (~40 об.%). Объемная доля гексагональной Cr_2FeN-фазы и кубической Cr_2FeO_4-фазы при увеличении температуры азотирования вплоть до 620°С остается незначительной и не превышает 5 об.%. При увеличении температуры азотирования от 490°С до 520°С (рис. 2в, г) происходит увеличение объемной доли фазы Fe_4N до ~88 об.%. Дальнейшее увеличение температуры азотирования от 550°С до 580°С (рис. 2д, е) приводит к тому, что в поверхностном слое наблюдаются практически рефлексы только от кубической фазы Fe_4N. При температуре азотирования 620°С (рис. 2ж) на рентгенограммах наблюдаются преимущественно рефлексы исходной кубической фазы α-Fe, но с меньшей интенсивностью.

На рис. 3 представлена рентгенограмма образцов после азотирования с различной временной выдержкой.

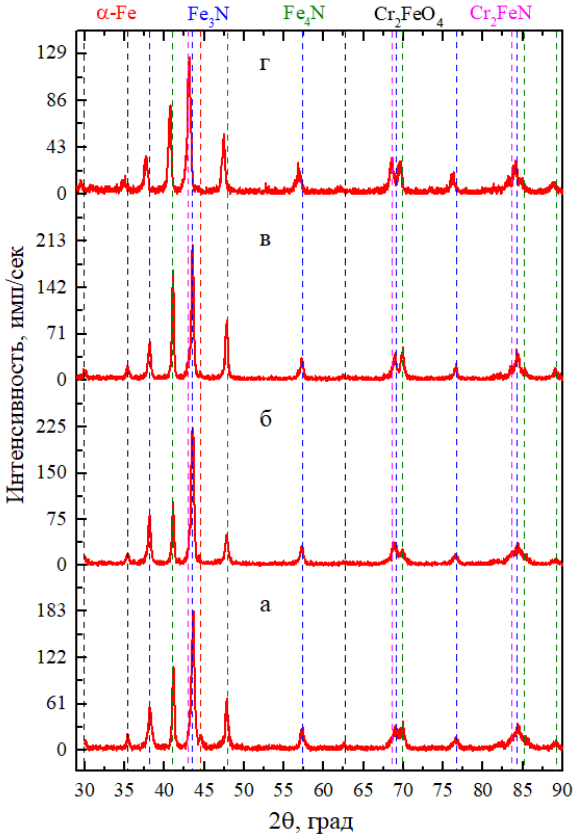


Рис. 3. Влияние продолжительности процесса азотирования на структурно-фазовый состав образцов: а – 1 ч; б – 2 ч; в – 3 ч; г – 4 ч

Согласно полученным данным в поверхностном слое всех азотированных об-

разцов присутствуют фазы, аналогичные представленным на рис. 2б. Установлено, что в образцах после азотирования в течение часа объемная доля фаз распределяется следующим образом: ~50 об.% фазы Fe_3N, ~30 об. % фазы Fe_4N, ~10 об.% фазы Cr_2FeN, Cr_2FeO_4 и менее 2 об.% фазы α-Fe, характеризующей материал подложки. При увеличении времени азотирования до 2 ч (рис. 3б) объемная доля гексагональной фазы Fe_3N увеличивается и становится ~60 об.%, а кубическая фаза Fe_4N уменьшается до ~25 об.%. При увеличении времени азотирования наблюдается обратный эффект: в поверхностном азотированном слое наблюдается увеличение объемной доли кубическая фаза Fe_4N до 46 об.%. Дальнейшее увеличение времени азотирования не приводит к значительному изменению фаз.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что азотирование образцов стали марки 40Х при температурах их поверхности до 500 ℃ обеспечивает формирование слоев с различным фазовым составом, включающих следующие фазы: Fe_3N, Fe_4N, Cr_2FeN, Cr_2FeO_4. Наличие гексагональной структуры Fe_3N, обладающей, как известно, высоким сопротивлением износу и коррозии, может обеспечить образцам, азотированным при данной температуре, высокие значения данных параметров.

Увеличение температуры свыше 500 ℃ до 600 ℃ обеспечивает формирование слоев, в которых кубическая фаза Fe_4N является доминирующей, при этом гексагональная Fe_3N фаза либо отсутствует, либо составляет менее 10 об.%. Этот факт способствует уменьшению сопротивляемости износу и коррозии, но поверхностная твердость и глубина проникновения азота должны оставаться практически на одном уровне.

Увеличение температуры процесса свыше 620 ℃ приводит к преобладанию α-Fe фазы в поверхностных слоях образца, с небольшим содержанием нитридных фаз, что в свою очередь приведет к незначительному увеличению прочностных характеристик.

Увеличение времени процесса азотирования не приводит к существенным структурно-фазовым превращениям. Однако данный параметр может существенным образом повлиять на глубину проникновения азота, поскольку содержание α-Fe фазы образца при часовом азотировании наибольшее. При двух часах азотирования это значение уменьшается и при дальнейшем увеличении времени процесса фаза α-Fe не регистрируется.

Работа поддержана грантом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках конкурса FEWM-2021-0013.

Библиографические ссылки

1. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Шпис Г.И., Бёмер З. Теория и технология азотирования. Москва: Металлургия; 1991. 320 с.
2. Tyunkov A.V., Golosov D.A., Zolotukhin D.B., Nikonenko A.V., Oks E.M., Yushkov Y.G., Yakovlev E.V. Nitriding of titanium in electron beam excited plasma in medium vacuum. *Surf. Coat. Technol.* 2020; 383: 125241.
3. Burdovitsin V.A., Oks E.M. Fore-vacuum plasma-cathode electron sources. *Laser and Particle Beams* 2008; 26 (4): 619-635.
4. https://www.icdd.com/pdf-4/.

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ СИНТЕЗ В ФОРВАКУУМЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНОГО НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ

А.В. Тюньков, Ю.Г. Юшков, Д.Б. Золотухин
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, пр. Ленина 40, Томск 634050, Россия,
tyunkov84@mail.ru, zolotukhinden@gmail.com, yushkovyu@mail.ru

Тонкие магнитные пленки находят широкое применение в различных электронно-вычислительных устройствах. Для повышения долговечности магнитного слоя выглядит перспективным нанесение поверх него тонкого слоя защитного электрически непроводящего покрытия, такого как бор или оксид алюминия. Одним из перспективных методов осаждения таких магнито-диэлектрических покрытий является электронно-лучевое испарение в форвакууме, позволяющее с одинаковой эффективностью испарять как электрически проводящие материалы, так и диэлектрики. В данной работе приводятся результаты эксперимента по электронно-лучевому осаждению тонких пленок магнитного вещества (никеля) в атмосфере инертного газа – гелия в форвакууме (2-3 Па). Оценка методом ферромагнитного резонанса (ФМР) показала, что магнитные свойства пленок улучшаются с увеличением толщины магнитного слоя пропорционально времени осаждения покрытия, но вместе с тем, существует проблема термической деформации подложки и покрытия вследствие теплового излучения с мишени.

Ключевые слова: магнитные покрытия; магнито-диэлектрические покрытия; форвакуумный плазменный источник электронов; пучковая плазма; электронно-лучевое испарение.

ELECTRON-BEAM SYNTHESIS IN FORE-VACUUM AND MAGNETIC PROPERTIES OF THIN NICKEL COATING

Andrey Tyunkov, Yury Yushkov, Denis Zolotukhin
Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, 40 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia,
tyunkov84@mail.ru, zolotukhinden@gmail.com, yushkovyu@mail.ru

Thin magnetic films are widely used in various electronic computing devices. To increase the durability of the magnetic layer, it seems promising to apply a thin layer of a protective electrically nonconductive coating, such as boron or aluminum oxide, over the surface of the magnetic layer. One of the promising methods for the deposition of such magnetic-dielectric coatings is electron-beam evaporation in fore-vacuum, which makes it possible to evaporate with the same efficiency both electrically conductive materials and dielectrics. This paper presents the results of an experiment on electron beam deposition of thin films of a magnetic substance (nickel) in an inert gas (helium) in fore vacuum (2-3 Pa). An evaluation by the ferromagnetic resonance (FMR) method showed that the magnetic properties of the films improve with an increase in the thickness of the magnetic layer, which is proportional to the deposition time of the coating, but at the same time, there is a problem of thermal deformation of the substrate and coating due to thermal radiation from the target.

Keywords: magnetic coatings; magneto-dielectric coatings; fore-vacuum plasma electron source; beam plasma; electron-beam evaporation.

Введение

Благодаря плотному потоку положительных ионов из пучковой плазмы при ее генерации электронным пучком при форвакуумных (единицы-десятки Па) рабочих давлениях в вакуумной камере удается осуществить эффективное электронно-лучевое испарение как проводящих, так и непроводящих электрический ток материалов, и синтезировать, в том числе, магнито-диэлектрические покрытия [1], которые востребованы в широком классе электронных приборов и устройств [2]. Ранее [1] получены магнито-диэлектрические покрытия, в которых магнитный слой был получен при испарении железосодержа-

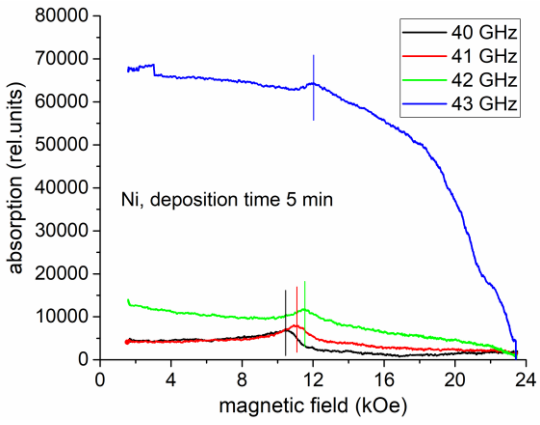
щей мишени, а диэлектрический – мишени из алюмооксидной керамики. Однако железо в чистом виде в природе не встречается, поэтому его выбор для формирования магнитного слоя наталкивается на неизбежное появление нежелательных примесей, входящих в состав любой железосодержащей мишени. Кроме того, возможно ухудшение адгезии железной пленки к нижележащим слоям покрытия или подложки. Поэтому актуальным является расширение ассортимента магнитных материалов мишени, например, с использованием никеля, способного образовать магнитный сплав с железом (пермаллой), который обладает отличной адгезией и малым коэффициентом температурного расширения. Данная работа направлена на изучение синтеза магнитного покрытия на основе никеля при испарении никелевой мишени форвакуумным источником электронов в атмосфере гелия в форвакууме. Для исключения возможного влияния взаимодиффузии материалов из различных слоев формируемого покрытия из состава осаждаемого покрытия был исключен подслой хрома и верхний защитный слой алюмооксидной керамики, способных оказать влияние на степень дефектности покрытия и в результате этого – на магнитные свойства.

Описание эксперимента

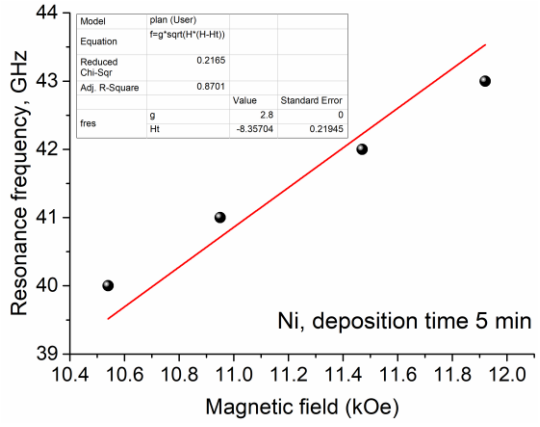
Никелевая мишень испарялась форвакуумным источником непрерывного электронного пучка на основе тлеющего разряда с полым катодом [3]. Рабочее давление гелия было равным 2.5 Па, никель испарялся электронным пучком при плавном увеличении тока эмиссии до 87 мА и ускоряющего напряжения до 10 кВ. Длительность осаждения отсчитывалась с момента визуально-наблюдаемого формирования капли расплава мишени и составляла 5 и 10 мин. После выключения источника образцы (покровное стекло размером 5.2 × 2.6 мм для анализа магнитных свойств, и арсенид-галлиевые пластинки-свидетели для элементного анализа покрытия) остывали в вакууме в течение 60 мин. Элементный анализ исследовался сканирующим электронным микроскопом Hitachi S3400 N, оснащенным приставкой для энергодисперсионного анализа BrukerX'Flash 5010. Магнитные свойства измерялись на установке, детально описанной в работе [1], а эффективная намагниченность насыщения вычислялась по известной формуле Киттеля [4].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены полевые зависимости коэффициента поглощения электромагнитной волны в образце и резонансных частот, соответствующих максимумам этого поглощения, для образца с никелевым покрытием, осажденным в течение 5 мин.



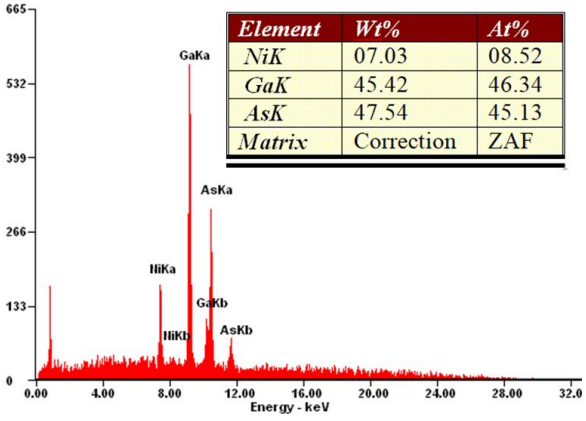
(а)



(б)

Рис. 1. Результаты ФМР покрытия, осажденного в течение 5 мин: - зависимость коэффициента поглощения (а) и резонансных частот (б) от величины тестового магнитного поля. Плоскость образца параллельна силовым линиям магнитного поля

Как видно из рис. 1, ферромагнитный резонанс для покрытия, полученного в течение 5 мин, присутствует лишь в довольно ограниченном диапазоне частот (40-43 ГГц). Оценка эффективной намагниченности при фиксированном значении магнитомеханического отношения γ показала величину 8.4 ± 0.2 кГс (рис. 1, б), что заметно больше известного значения для никеля (6.05 кГс). Завышенное значение, скорее всего, объясняется небольшим количеством экспериментальных точек, по которым построена зависимость, из-за узости исследованного диапазона частот, в которых наблюдался ферромагнитный резонанс. Слабость магнитного сигнала связана также с малой толщиной осажденной пленки. Так, элементный анализ этого покрытия (рис. 2) показывает низкую (~8 %) долю никеля, по сравнению с долями компонентов подложки – мышьяка (~45 %) и галлия (~46 %). Это значит, что тонкая пленка никелевого покрытия пробивается электронным пучком микроскопа, и далее анализируется лежащая ниже подложка.



Element	Wt%	At%
NiK	07.03	08.52
GaK	45.42	46.34
AsK	47.54	45.13
Matrix	Correction	ZAF

Рис. 2. Элементный анализ покрытия, осажденного в течение 5 мин

С увеличением длительности осаждения покрытия увеличивается его толщина, а значит, более явно проявляются магнитные свойства (рис. 3).

Из рис. 3 следует, что резонансные кривые для образца, осажденного в течение 10 мин, уверенно детектировались в более широком диапазоне частот, чем для образца, осажденного в течение 5 мин.

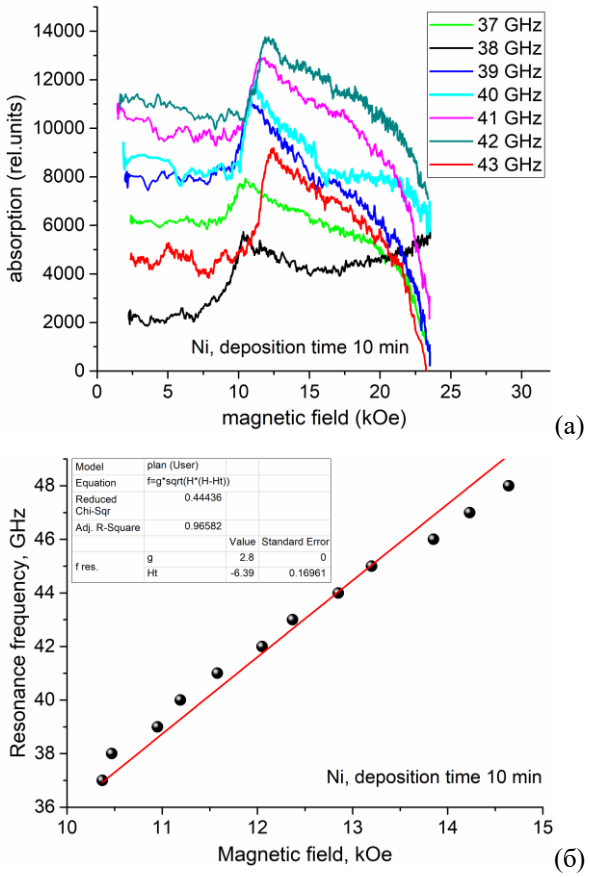


Рис. 3. Результаты ФМР покрытия, осажденного в течение 10 минут: а) зависимость коэффициента поглощения в диапазоне частот 37-43 ГГц (а), и б) резонансных частот во всем доступном для изучения диапазоне частот 37-48 ГГц, от величины тестового магнитного поля. Плоскость образца параллельна силовым линиям магнитного поля

Однако кривые не симметричные и заметно уширены, по-видимому, из-за изогнутости подложек вследствие теплового излучения со стороны мишени. Оценки эффективной намагниченности насыщения для покрытия, осажденного в течение 10 мин, при фиксированном значении магнитомеханического отношения γ равном 2.8, позволили получить значение 6.4 ± 0.2 кГс, что ближе к известному значению для никеля (~6.05 кГс).

Более длительное время осаждения покрытия позволило увеличить фиксируемую элементным анализом долю никеля до ~53-58 % (рис. 4).

Однако фотография поверхности (рис. 4) показывает, что никелевая пленка имеет тенденцию к растрескиванию и

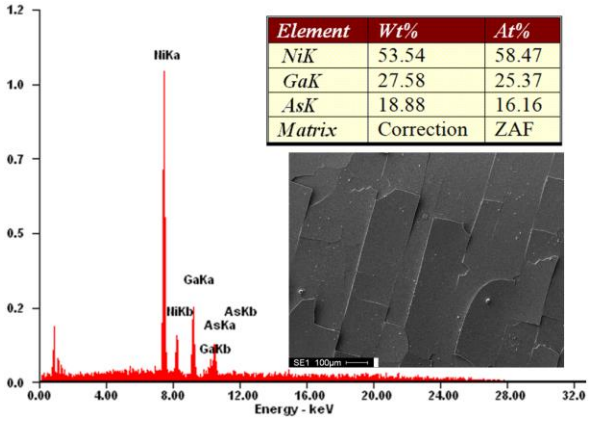


Рис. 4. Элементный анализ покрытия, осажденного в течение 10 мин

отслаиванию либо вследствие повышенной толщины, либо чрезмерного нагрева тепловым излучением мишени. Наличие расколов на поверхности пленки является другим вероятным фактором низкого качества сигнала ФМР покрытия. Таким образом, логичным продолжением работ выглядят усилия по получению более толстых покрытий с одновременной минимизацией уровня нагрева тепловым излучением мишени.

Заключение

С использованием электронно-лучевого испарения в инертном газе в форвакууме осуществлен синтез тонкопленочного магнитного никелевого покрытия и оценены его магнитные свойства (эффективная намагниченность насыщения). Не смотря на отсутствие в составе осажденного покрытия других примесных элементов, помимо материалов никелевой мишени и подложки, кривые поглощения электромагнитного излучения зашумлены. Это свидетельствует о заметной доле дефектов в покрытии, ухудшающих магнитные свойства. Возможным путем минимизации дефектов может быть оптимизация тепловых режимов образца как в процессе осаждения покрытия, так и в процессе его остывания.

Работа по изучению магнитных свойств покрытия выполнялась в рамках Гранта Президента (МК-1399.2022.4). Отработка режимов испарения и осаждения металлического покрытия выполнялась при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-79-10035). https://rscf.ru/project/21-79-10035/. Авторы выражают благодарность Журавлеву В.А. (ТГУ) за ценные обсуждения и проведение измерений магнитных свойств покрытий.

Библиографические ссылки

1. Zolotukhin D.B., Tyunkov A.V., Yushkov Yu.G., Zhuravlev V.A. Synthesis of magneto-dielectric coatings in electron-beam produced plasma in medium vacuum. *Ceramics International* 2020; 47(4): 34704-34711.
2. Volkerts J.P. Magnetic Thin Films: Properties, Performance and Applications. Hauppauge, NY, USA: Nova Science Pub Inc; 2012. 409 p.
3. Бурдовицин В.А., Климов А.С., Медовник А.В., Окс Е.М., Юшков Ю.Г. Форвакуумные плазменные источники электронов. Томск: Изд-во Том. ун-та; 2014. 288 с.
4. Кикоин И.К. Таблицы физических величин. Москва: Атомиздат; 1976. 1008 с.

РАВНОМЕРНОСТЬ ОСАЖДАЕМЫХ УЛЬТРАТОНКИХ ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЕМЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

В.В. Шекелевский, К.Т. Логунов, Д.А. Котов
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки 6, Минск 220013, Беларусь, kotov@bsuir.by

В работе рассмотрено применение численных методов, на примере метода Монте-Карло, для оценки равномерности формируемых ультратонких покрытий методом магнетронного распыления. Описан подход к заданию начальных условий для потока распыляемых частиц. Показаны зависимости формируемого профиля покрытия при разном расстоянии мишень-подложка. Проведена верификация расчетных и экспериментальных данных, которая показывает хорошее соответствие расчета с экспериментом, что говорит о применимости данного подхода к определению профиля формируемых покрытий в более сложных случаях.

Ключевые слова: магнетронное распыление; расчет процесса магнетронного распыления; зона эрозии мишени; осаждение тонких пленок; рассеяние распыленных атомов на рабочем газе; метод Монте-Карло.

UNIFORMITY OF DEPOSITED ULTRATHIN COATINGS FORMED BY MAGNETRON SPUTTERING

V.V. Shakialeuski, K.T. Logunov, D.A. Kotov
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics
6 P. Brovki Str., 220013 Minsk, Belarus, kotov@bsuir.by

The paper considers the application of numerical methods, using the Monte Carlo method as an example, to evaluate the uniformity of ultrathin coatings formed by magnetron sputtering. An approach to specifying the initial conditions for the flow of sputtered particles is described. Dependences of the formed coating profile are shown for different target-substrate distances. The nonuniformity of the films decreases with an increase in the distance between the target and the substrate, but at the expense of a decrease in the deposition rate. Experimental deposition of vanadium on a glass substrate was carried out and verification of the calculated and experimental data was carried out, which shows a good agreement between the calculation and experiment, which indicates the applicability of this approach to determining the uniformity profile of the formed coatings in more complex cases. An analysis of the calculated data shows that it is possible to achieve a film nonuniformity of less than 5% with a fixed and axisymmetrically located substrate with respect to the magnetron and a target-substrate distance of 250 mm only in a narrow section with a radius of about 25 mm, but it is impossible for large substrate sizes, which is confirmed by experimental data. In this case, it is necessary to use the rotation of the substrate and its shift relative to the magnetron axis, as well as the tilt.

Keywords: magnetron sputtering; calculation of the magnetron sputtering process; target erosion zone; deposition of thin films; scattering of sputtered atoms on the working gas; Monte Carlo method.

Введение

Современная промышленность в производстве изделий микро-, нано- и оптоэлектроники при нанесении тонкопленочных покрытий чаще всего использует магнетронное распыление [1]. В связи с чем стоит актуальным вопрос по воспроизводимому осаждению равномерных покрытий нанометровой толщины на подложки больших площадей. Основными факторами, оказывающими влияние на профиль наносимого покрытия, являются давление в рабочей камере, геометрия области плазмообразования, профиль выработки мишени и геометрическая конфигурация мишень-подложка. Несмотря на то, что аналитические модели расчета осаждения материала мишени на подложке при распылении разработаны довольно давно, они не позволяют полноценно учесть все параметры, оказывающие влияние на формирование покрытий [2]. Решением данной проблемы является применение численных методов, в частности метода Монте-Карло

для распыленных частиц, что позволяет с высокой степенью точности определять неравномерность осажденного покрытия на подложке, учитывая большинство факторов, влияющих на транспорт частиц к подложке.

Результаты исследований и их анализ

В магнитной распылительной системе (МРС) силовые линии магнитного поля замыкаются между полюсами над поверхностью мишени, где создается магнитная ловушка аркообразной формы. Наличие этого замкнутого магнитного поля над поверхностью мишени позволяет локализовать плазму непосредственно у мишени, ионы которой распыляют мишень [3]. Однако неравномерность магнитного поля локализует плазму над мишенью в виде тора, в связи с чем мишень распыляется неравномерно по всей поверхности, с имеющимися в определенных участках выраженными максимумами распыления. Внешний вид распыленной мишени на эксперименте представлен на рисунке 2 соответственно.



Рис. 1. Фотография распыленной мишени из титана диаметром 80 мм на разработанной МРС

Анализ процессов нанесения тонких пленок методом магнетронного распыления показывает, что определяющее влияние на скорость нанесения и распределение толщины нанесенных слоев оказывает механизм переноса распыленного вещества к поверхности конденсации. Механизм переноса определяется длиной свободного пробега частиц в камере.

Из экспериментальных данных известно, что повышение давления ведет к уменьшению длины свободного пробега частиц в газе, что в случае магнетронных распылительных систем приводит к сужению профиля зоны эрозии мишени и уменьшению коэффициента использования материала мишени.

Для того, чтобы начать расчет процесса переноса распыленных частиц с мишени к подложке необходимо задать начальные условия, а именно начальные координаты распыляемых частиц. Для этого необходимо определить профиль зоны эрозии мишени, который оценивается с помощью метода Монте-Карло для заряженных частиц, движущихся в скрещенных магнитном и электрическом полях [4]. Или оцифровкой профиля эрозии экспериментально распыленной мишени. В нашем случае начальные координаты распыляемых частиц задаются согласно профилю зоны эрозии мишени, где концентрация размещаемых частиц пропорциональна глубине профиля, что показано на рисунке 2.

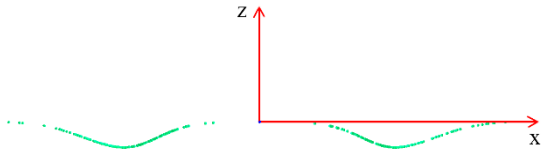


Рис. 2. Визуализация начального расположения распыляемых частиц в сечении плоскости z0x

Далее решается уравнение движения с учетом рассеяния на рабочем газе и определяется пересечение частиц с поверхностью подложки. Учет рассеяния частиц на рабочем газе аналогичен используемому алгоритму для рассеяния электронов в магнитной ловушке МРС, описанной в работе [5].

Расчеты проводились для круглого магнетрона диаметром 80 мм. Рабочее давление которого порядка 0.15 Па. Потенциал катода –450 В. Профиль эрозии мишени, получаемый на данной МРС был показан на рисунке 1. В расчете используется

квадратная подложка с размерами 20×20 см. Подложка размещалась осесимметрично относительно магнетрона. На рисунке 3 представлены рассчитанные профили осажденного покрытия на подложке при разном расстоянии между мишенью и подложкой.

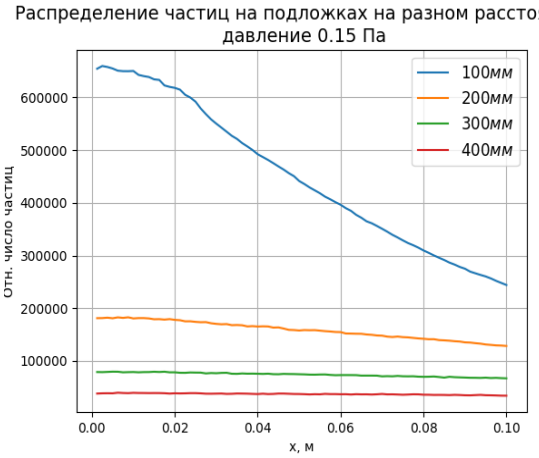


Рис. 3. Расчетные профили получаемых покрытий при разном расстоянии мишень-подложка в плоскости проходящей через центр подложки

Из рисунка 3 хорошо видно проявление закона обратных квадратов с увеличением расстояния, что и наблюдается на эксперименте.

Также проведено сравнение расчетных профилей с экспериментально осажденным покрытием из ванадия на стеклянную подложку с размерами 26×21 см, фотография которой представлена на рисунке 4.

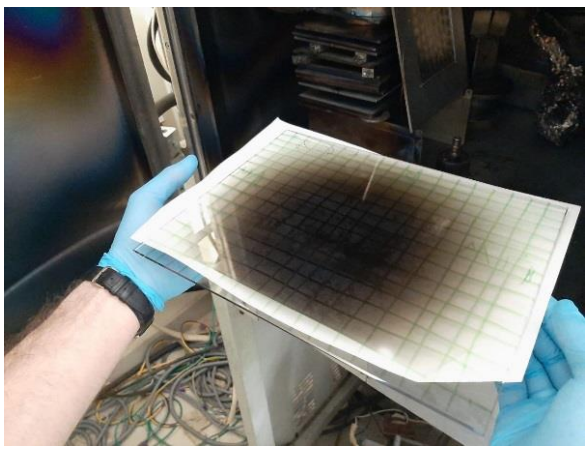


Рис. 4. Фотография полученного покрытия на стеклянной подложке при расстоянии мишень-подложка 250 мм

Толщина полученного покрытия определялось методом микроинтерферометрии. Максимальная толщина полученной пленки в центре подложки составляет 140 нм.

На рисунке 5 представлено сравнение расчетного профиля осажденного покрытия с измереным экспериментально. Экспериментальные кривые получены измерением во взаимно перепендикулярных плоскостях.

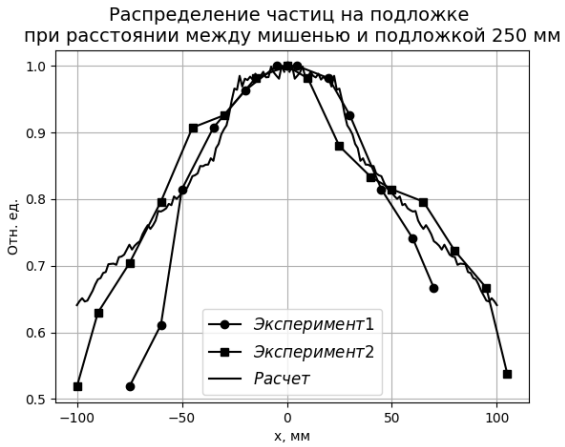


Рис. 5. Сравнение нормированных расчетных и экспериментальных профилей осаждаемого покрытия

Как видно из рисунка, имеются различия между экспериментальными кривыми, что, по-видимому, обуславлено нессиметричной откачкой газа из объема камеры экспериментальной установки ВУ-1, так как МРС установлено на боковом фланце. Тем не менее, сравнение расчетных и экспериментальных данных (кривая 1) показывает хорошее соответствие, что говорит о применимости метода Монте-Карло для оценки неравномерности формируемых покрытий. Анализ расчетных данных показывает, что добиться высокой равномерности пленки при неподвижной и расположенной осесимметрично подложке по отношению к магнетрону и расстоянии мишень-подложка 250 мм можно только на узком участке радиусом порядка 25 мм, но для больших размеров подложки невозможно, что подтверждается экспериментальными данными. В данном случае, как было указано выше, необходимо использовать вращение подложки и ее сдвиг

относительно оси магнетрона, а также наклон. Также экспериментальные кривые подтверждают косинусный закон распыления ванадия.

Заключение

В данной работе рассмотрен подход к оценке неравномерности формируемых тонкопленочных покрытий получаемых методом магнетронного распыления с помощью численных методов на примере метода Монте-Карло. Рассмотрена зависимость профиля пленки при разном расстоянии мишень-подложка, а также проведена верификация с экспериментальными данными. Верификация показывает практически полное соответствие расчетных и экспериментальных данных на радиусе от центра подложки 50 мм, что говорит о применимости данного подхода для предварительной оценки формируемых покрытий при заданных начальных условиях.

Библиографические ссылки

1. Gudmundsson J T Physics and technology of magnetron sputtering discharges. *Plasma Sources Sci. Technol* 2020; (29): 53.
2. Wang, Ben, et. al. Simulation and Optimization of Film Thickness Uniformity in Physical Vapor Deposition. *COATINGS* 2018; 8(9): 325.
3. Данилин Б.С., Сырчин Б.С. Магнетронные распылительные системы. Москва: Радио и связь; 1982. 72 с.
4. Shekelevski V., Kotov D. Simulation of charged particles motion in the cathode-fall region of an abnormal glow discharge in crossed ExH field. Proceedings of the X International Conference «PLASMA PHYSICS AND PLASMA TECHNOLOGY». (September 12-16 2022), Minsk: Kovcheg; 2022. P. 281-284.
5. Шекелевский В.В., Котов Д.А. Влияние рассеяния заряженных частиц на рабочем газе на профиль выработки мишени при магнетронном распылении. Радиотехника и электроника: материалы 59 науч. конф. аспирантов, магистрантов и студентов. (апрель 2023), Минск: Белорус. гос. ун-т информатики и радиоэлектроники. С. 144-146.

СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЯ $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОЙ ПЛАВКИ

В.В. Шеховцов, Н.К. Скрипникова, А.Б. Улмасов, О.А. Кунц
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Соляная пл. 2, Томск 634003, Россия
shehovcov2010@yandex.ru, nks2003@mail.ru, akhrorbek001@mail.ru, kunts.98@mail.ru

В работе представлены результаты исследований синтеза материалов на основе соединения $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ с использованием энергии термической плазмы. Описаны основные физико-химические свойства данных материалов. Установлено, что с применением природного сырья, можно получать алюмомагнезиальную шпинель $MgAl_2O_4$ и форстерит Mg_2SiO_4 методом плазменной плавки. Оптимальным режимом синтеза материала массой 10 г является: сила тока 100 А, напряжение 100 В и расход плазмообразующего газа 1 г/с. Подобраны составы, которые позволят с помощью плазменной технологии синтезировать керамические материалы на основе соединения $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, соответствуют стехиометрическим соотношениям $MgAl_2O_4$ и Mg_2SiO_4.

Ключевые слова: огнеупоры; шпинель; форстерит; плазма; магнезит; кварцевый песок; бёмит.

SYNTHESIS OF MATERIALS BASED ON THE $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ COMPOUND BY PLASMA MELTING METHOD

V.V. Shekhovtsov, N.K. Skripnikova, A.B. Ulmasov, O.A. Kunts
Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering,
2 Solyanaya Sq., 634003 Tomsk, Russia,
shehovcov2010@yandex.ru, nks2003@mail.ru, akhrorbek001@mail.ru, kunts.98@mail.ru

The paper presents the results of studies on the synthesis of materials based on the $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ compound using thermal plasma energy. The main physical and chemical properties of these materials are described. It has been established that using natural raw materials, it is possible to obtain aluminum-magnesian spinel $MgAl_2O_4$ and forsterite Mg_2SiO_4 by plasma melting. The optimal mode for synthesizing a material weighing 10 g is: current strength 100 A, voltage 100 V, and plasma gas flow rate 1 g/s. Compositions have been selected that will allow using plasma technology to synthesize ceramic materials based on the $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ compound, correspond to the stoichiometric ratios of $MgAl_2O_4$ and Mg_2SiO_4.

***Keywords*:** refractories; spinel; forsterite; plasma; magnesite; quartz sand; boehmite.

Введение

Современные технологии постоянно требуют материалы с особыми свойствами, что в свою очередь, постоянно совершенствуются в научно-техническом производстве и в технологических процессах.

Такие материалы, как алюмомагнезиальная шпинель и форстерит имеют высокие температуры плавления и хорошую стойкость к проникновению металлургических шлаков [1] которые широко применяются в качестве рабочей футеровки сталеразливочных ковшей и разливочных ковшей, кроме того, они также считаются конкурентоспособными огнеупорными материалами на ответственных стадиях производства. Форстерит Mg_2SiO_4 и шпинель $MgAl_2O_4$, может использоваться в качестве сырья для керамических изделий. К такой керамике предъявляются высокие требования по качеству и стабильности функциональных свойств, таких как диэлектрические свойства, коэффициент теплового расширения, механическая прочность и спаяемость к металлу, а также по выпуску высококачественной продукции [2, 3].

Форстерит представляет интерес для инженеров и конструкторов, особенно в качестве активной среды для перестраива-

емого лазера [4]. Он показывает хорошую огнеупорность благодаря высокой температуре плавления (~1890 °C), низкому тепловому расширению и проводимости, хорошей химической стабильности и превосходным изоляционным свойствам даже при высоких температурах.

Алюмо-магнезиальная шпинель ($MgAl_2O_4$) является одним из самых известных и широко используемых поликристаллических материалов благодаря своим привлекательным свойствам, таким как высокая температура плавления (~2135°C), механическая прочность при повышенных температурах, химическая инертность и хорошая стойкость к тепловому удару [5, 6], которые широко применяются в качестве рабочей футеровки. Такие материалы как алюмо-магнезиальная шпинель и форстерит можно синтезировать с использованием различных исходных материалов и методов, также данные материалы относятся классу высокоогнеупорным [7,8].

Целью работы является установить возможность синтеза материалов на основе соединения $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ из природного сырья с использованием энергии термической плазмы методом плавления.

Результаты и их обсуждение

Основными исходными компонентами являлись: источник MgO – магнезит Савинского месторождения, Al_2O_3 – бёмит месторождение бокситов Северный урал, SiO_2 – отсев кварцевого песка Туганского месторождения. Выбранные материалы предварительно проходили изотермическую выдержку в течении 3-х часов, для того чтобы избежать все лишние примеси находящихся в материалах. Химический анализ сырья MgO показывает, что природный магнезит содержит значительное количество SiO_2 и CaO в качестве примесей, что снижает содержание MgO в магнезите до 50%. Прокаленный высокой чистоты с содержанием Al_2O_3 потеря массы варьируется и составляет от 5 до 7 %. Отсев кварцевого песка состоит из 98 % кварцевых минералов, остальное составляют полевые шпаты, слюда и титанистый железняк, потеря массы при этом составляет от 4 до 8%.

Подготовлены составы шихты: алюмомагнезиальная шпинель Al_2O_3/MgO (M-1:70/30; M-2:75/25; M-3:80/20). Форстерит MgO/SiO_2 (F-1: 65/35; F-2: 60/40; F-3: 55/45). Процесс приготовления заключался в помоле шихты, грануляции и сушки, после, после чего проходит процесс плавления готовой шихты навесом 10 г. на электроплазменном стенде. Параметры: сила тока 100 А, напряжение 100 В и расход плазмообразующего газа 1 г/с. подробно стенд описан в работе [9,10]. Плазма позволит повысить температуру и получить гомогенный расплав, сократить время получения материла. Также синтезировать новые материалы с тонкой микроструктурой и уникальными свойствами.

На рисунке 1 представлены результаты рентгенофазового анализа готовых образцов шпинели (M) и форстерита (F).

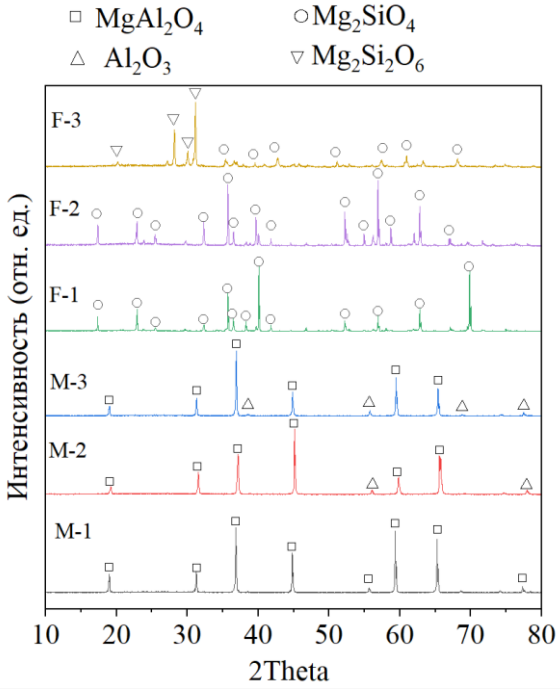


Рис. 1. Дифрактограммы полученных синтезируемых образцов шпинели и форстерита методом плазменной плавки (M1-M3 – алюмомагнезиальная шпинель), (F1-F3 – форстерит)

Исходя из рентгеновский дифрактометрии видно, что образцы шпинели ха-

рактеризуются высоким содержанием кристаллической фазы алюмомагнезиальной шпинели. При этом в образцах М-2 и М-3 обнаружены вторичные фазы корунда (Al_2O_3), появляются они за счет того, что в содержании избыточный оксид алюминия. Образец М-1, обладает наибольшими дифракционными максимумами кристаллических фазы $MgAl_2O_4$, так как состав близок к теоретическому.

Образцы форстерита F-1, F-2, F-3, выражены четкими дифракционными максимумы характерных для кристаллической форстеритовой фазы, в составе F-3 появляются линии энстатита, образуются за счет того, что в составе происходит уменьшения оксида магния до 55 % и увеличения диоксида кремния до 45 %.

Заключение

В результате проведенных экспериментальных исследований установлена возможность получения алюмомагнезиальной шпинели и форстеритовой фазы из природных материалов с использованием энергии термической плазмы. Такие материалы хорошо применяются в керамических изделиях, особенно в огнеупорной промышленности, благодаря своим свойствам.

Информация о финансовой поддержке: Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ FEMN-2022-0001 и гранта Президента РФ МК-66.2022.4

Библиографические ссылки

1. Tavangarian F., Emadi R. Synthesis and characterization of spinel–forsterite nanocomposites. *Ceramics International* 2011; (37): 2543-2548. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.03.056
2. . Guiyuan Wu, Wen Yan, Stefan Schafföner, Yajie Dai, Bingqiang Han, Tianqing Li, Sanbao Ma, Nan Li, Guangqiang Li. A comparative study on the microstructures and mechanical properties of a dense and a lightweight magnesia refractory. *Journal of Alloys and Com-pounds* 2019; (796): 131-137. DOI:10.1016/j.jallcom.2019.05.064
3. Guo Huishi, Li Wenfeng. Effects of Al_2O_3 crystal types on morphologies, formation mecha-nisms of mullite and properties of porous mullite ceramics based on kyanite. *Journal of the Eu-ropean Ceramic Society* 2018; (38): 679-686. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.09.003
4. Braulio M.A.L., Buhr A., Parr C., Pandolfelli V.C. Spinel-containing alumina-based refractory castables. *Ceramics International* 2011; (37): 1705-1724. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.03.049
5. Rasim Ceylantekin, Cemail Akse. The comparison of mechanical behavior of $MgO–MgAl_2O_4$ with $MgO–ZrO_2$ and $MgO–MgAl_2O_4–ZrSiO_4$ composite refractories. *Ceramics International* 2012; (38): 1409-1416. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.09.020
6. Шеховцов В.В., Абзаев Ю.А., Волокитин О.Г. Особенности структурно-фазового состояния природного магнезита $MgCO_3$ в диапазоне температур 1173-6500 К. *Известия вузов. Физика*. 2022; Т. 65, (776): 73-78.
7. Шеховцов В.В., Волокитин О.Г., Ушков В.А., Зорин Д.А. Получение стеклокерамики системы $MgO-SiO_2$ методом плазменной плавки. *Письма в Журнал технической физики* 2022; 48(24): 15-18.
8. Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Улмасов А.Б. Синтез алюмомагнезиальной керамики $MgAl_2O_3$ в среде термической плазмы. *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета* 2022; 24(3): 138-146.
9. Шеховцов В.В., Волокитин О.Г., Ушков В.А., Зорин Д.А. Синтез стеклокерамики Mg_4SiO_2 в среде термической плазмы. *Известия вузов. Физика* 2023; 66(1): 3-8.
10. Волокитин О.Г., Шеховцов В.В., Семеновых М.А., Скрипникова Н.К. Плазмохимический синтез анортита. *Известия вузов. Физика.* 2022; 65(6): 139-144.

Авторский указатель / Author Index

Amanzhulov Bauyrzhan	198
Bobryk A.	347
Borzdov A.V.	30
Borzdov V.M.	30
Chaynikov A.P.	124, 127
Danilchyk Aliaksandr	344
Dronina Lizaveta	344
Dudenko A.I.	124, 127
Gu Long	471
Ivanov Igor	198
Kochur A.G.	124, 127
Kolesnikova E.A.	136, 195
Koloberdin Mikhail	198
Komarov F.F.	202
Komissarov Ivan	344
Konusov Fedor	480
Kovalchuk Nikolai	344
Kuleshov A.K.	136
Kurakhmedov Alisher	198
Le Xiaoyun	130
Li Jinyang	471
Lutsenko Evgenii	344
Markov Alexey	133
Parkhomenko I.N.	202
Pavlov Sergey	480
Petlitsky A.N.	30
Prischepa Serghej	344
Rusalsky D.P.	136
Ryskulov Azamat	198
Serebrennikov Maksim	480
Shymanski V.I.	33
Stepanov Andrey	480
Stoliar I.	347
Su Xingkang	471
Tarbokov Vladislav	480
Tashlykova-Bushkevich I.	347
Teterukov E.V.	136, 195
Uglov V.V.	136
Wang Ting	202
Wang Xin	139
Wang Yiming	139
Wendler E.	276, 301
Xu Chunling	139
Yakovlev Evgenii	133
Yavna V.A.	127
Yu Bo	139
Yu Mofei	130
Yu Xiang	130
Zeyu Zhang	33
Zhang Shijian	130
Абдуваитов А.А.	452
Абдурахманов Б.М.	171
Абдурахманов Г.	521
Авакянц Л.П.	42
Адамчук Д.В.	521, 530, 533
Адилов М.М.	171
Ажажа И.И.	392
Азаматов Б.Н.	483
Азарко И.И.	36, 142
Айткулов М.Т.	491
Акилбеков А.Т.	249
Аксючиц А.В.	39, 350
Алексеенко Н.А.	51, 55, 58
Алёхина Ю.	375
Аманжулов Б.С.	145, 239
Амиров И.И.	388
Андронов А.А.	487
Аникин М.Н.	539
Анищик В.М.	212, 294, 449
Асташинский В.М.	320, 323, 326
Ахмадеев Ю.Х.	510
Ашкинази Е.Е.	545
Ашуров Х.Б.	171, 192
Ащеулов И.И.	353, 430
Баглов А.В.	464
Базаров В.В.	356
Балакшин Ю.В.	335, 420
Барайшук С.М.	414
Баран Л.В.	359, 381
Бегишев Е.М.	356

Белов А.И. 398
Белько В.И. 149
Берестов В.В. 224
Бибик Н.В. 320, 326
Боброва В.В. 215
Богатырёв Ю.В. 180
Богдевич Д.И. 212
Болтаев Х.Х. 452
Борисов А.А. 483
Босак Н.А. 359, 426
Брель Д.В. 439
Бринкевич Д.И. 152, 155, 209
Бугыбай Ж.Т. 491
Булах В.А. 385
Бумай Ю.А. 36, 411
Бунин И.Ж. 205
Бурмистров Е.Р. 42
Бухтияров В.И. 507
Буцень А.В. 449
Быченок Д.С. 372
Вабищевич Н.В. 209
Вабищевич С.А. 209
Валеев В.Ф. 356
Валько Н.Г. 212, 215
Варюхин В.Н. 45
Василец В.Н. 218
Васильев А.А. 338
Васильев С.В. 48
Вахитов И.Р. 356
Вдовин В.И. 458
Веляев Ю.О. 218
Верещака А.А. 323
Вершинина Т.Н. 257
Вилков Е. 378
Власукова Л.А. 291
Володин В.А. 458
Волокитин Г.Г. 317, 494
Волокитин О.Г. 494
Волчёк В.С. 105
Волчков И.С. 224
Волынец Н.И. 279, 372
Воробьёв М.С. 79, 183, 510
Воробьева Е.А. 335
Воропай Е.С. 51, 55, 58
Гаврилкин С.Ю. 221
Гадиров Р.М. 249
Газизова М.Ю. 233, 363
Гайдайчук А.В. 96, 385
Гайдук П.И. 366, 423, 433
Гафаров Р.Е. 494
Гизатулин Ш.Х. 491
Гладких М.В. 539
Голосов Е.В. 233, 264
Голубцов Г.В. 279
Гончаров В.К. 497
Горбачук Н.И. 158
Горохов Г.В. 279, 372
Грабовецкая Г.П. 307
Гракович П.Н. 111
Григорьев С.Н. 323
Гринюк Е.В. 152, 155
Громов В.Е. 230, 298
Гумаров А.И. 356
Гусаков Г.А. 142
Гутаковский А.К. 458
Данилюк А.Л. 93, 115
Двуреченский А.В. 417
Девятков В.Н. 510
Дегтяренко П.Н. 221
Демиденко М.И. 530, 533
Денисов В.В. 310
Денисов В.В. 405
Денисов В.В. 408
Денисов В.В. 510
Денисов В.В. 514
Денисова Ю.А. 405, 408
Динчэн Лю 36, 411
Довгалюк А.С. 332
Долуденко И.М. 372, 375, 378
Доросинец В.А. 521
Дорошкевич А.С. 192
Дорошкевич С.Ю. 183
Дробов А.Н. 102
Дробуш В.С. 359
Дробышев Г.Ю. 533
Дроздов М.Н. 186

Дьячкова И.Г. 224, 504
Евсеев А.П. 270, 335, 420
Евстигнеев М.П. 218
Ермакова Е.А. 158
Ермолаев А.П. 180
Ерофеев А.С. 270
Есипенко Д.В. 227
Ефимов М.О. 230
Железнов В.Ю. 61, 545
Железнова Е.К. 39
Живулько В.Д. 369, 417
Жигалина О.М. 375, 504
Жидков М.В. 233, 264, 363
Жилинский В.В. 467
Жукова М.Н. 236
Журин Т.А. 64
Заведеев Е.В. 545
Загорский Д.Л. 375, 378, 372
Зажогин А.П. 51, 55, 67
Зайков В.А. 395
Замковец А.Д. 381
Занько А.И. 500, 527
Зацепин А.Ф. 192
Заяц Г.М. 180
Земсков К.И. 121
Зенкин С.П. 385
Зимин С.П. 388
Зиннатуллин А.Л. 356
Зиновьев В.А. 417
Зиновьева А.Ф. 417
Злоцкий С.В. 161
Зноско К.Ф. 70, 73, 76
Золотов Д.А. 224, 504
Золотухин Д.Б. 487, 548, 552
Зубавичус Я.В. 507
Зубова О.А. 152, 155
Иванов А.Ю. 48
Иванов И.А. 145, 239
Иванов Л.Ф. 111, 439
Иванов Ю.Ф. 230, 298, 392
Иванова Д.А. 317
Игнатенко О.В. 142
Иешкин А.Е. 99
Казакова М.А. 279
Казаченко В.П. 467
Казьмин А.А. 76
Калиев Д. 483
Калинин Л.А. 111
Камардин А.И. 171, 536
Камышан А.С. 291
Каневский В. 375
Карпович И.А. 142
Карпович Э.А. 48
Картавцов Р.А. 183
Касперович А.В. 215
Кашкаров Е.Б. 444
Кащенко М.П. 164
Кащенко Н.М. 164
Киреев Д.С. 99, 270
Кирилов В.Д. 341
Кистенева М.Г. 64
Киямов А.З. 356
Клопотов А.А. 317
Кобелева С.П. 341
Ковалёва Я.А. 243
Коваленко М.Н. 51, 55, 58
Коваленко М.О. 246, 254
Коваль Н.Н. 276, 310, 510
Коваль Т.В. 79, 514
Ковальский С.С. 510, 514
Ковивчак В.С. 82, 288
Козлова М.В. 461
Козловский А.Л. 168
Койшыбаева Ж.К. 249
Колесников Н.Н. 388
Коломийцев А.С. 518
Колос В.В. 152, 155, 500
Комаров А.Ф. 180
Комаров Ф.Ф. 276, 301
Комов Э.В. 64
Конаков А.А. 186
Кондрусь И.В. 246, 254
Константинов С.В. 395
Конусов Ф.В. 249
Корнев В. 449
Корнеева Е.А. 257

Королев Д.С. 186, 398
Королик О.В. 276, 388, 464
Корсунский А.М. 257
Кот В.А. 85, 89
Кот В.А. 89
Котов Д.А. 39, 500, 556
Котосонова А.В. 518
Кочкова А.И. 338
Криштоп В. 378
Кроткевич Д.Г. 444
Кругляков М.А. 307
Крутилина Е.А. 261
Крюков Р.Е. 298
Крюков Р.Н. 398
Ксеневич В.К. 521, 530
Кудрин А.В. 186
Кудрявцев О.С. 461
Кудрявцева А.Д. 121
Кудряшов С.И. 363
Кузьмицкая А.С. 359, 381
Кузьмицкий А.М. 320, 323, 326
Кукареко В.А. 401
Кулешов А.К. 323
Кумсков А.С. 224
Кунц О.А. 560
Курапцова А.А. 93
Курахмедов А.Е. 145, 239
Кухарев А.В. 115
Кучканов Ш.К. 171
Кушнеров А.В. 401
Лабис В.В. 504
Лагов П.Б. 341
Лаптев Р.С. 307
Лапцевич Н.А. 542
Ластовский С.Б. 155, 174
Лебедев И.И. 539
Левичев Е.Б. 507
Левкович Н.В. 118
Лейви А.Я. 524
Леонов А.А. 405, 408
Леонов А.А. 408
Леонович Н.В. 500, 527
Лещик С.Д. 70
Лигачев А.Е. 264, 294
Линник С.А. 96, 385
Лискович А.А. 70, 73, 76
Литвинов А.П. 545
Лобанок М.В. 267, 433
Ловшенко И.Ю. 105
Логунов К.Т. 500, 556
Лукашевич М.Г. 36, 411
Луккарева С. 375
Людчик О.Р. 118, 267
Лядов Н.М. 411
Ляшенко Л.С. 388
Мазалецкий Л.А. 388
Макаренко В.М. 439
Максименко С.А. 530, 533
Максимов С.Е. 171, 192
Малашенко В.В. 45
Малашенко Т.И. 45
Малец М.А. 542
Малинский Т.В. 61, 273, 545
Малютина-Бронская В.В. 359, 381
Малявина А.Ю. 221
Маратулы Б. 483
Маркевич В.П. 177
Маркова Л.В. 58
Марченко О.М. 270, 335
Матвеев Е.В. 224
Матюнина К.С. 398
Махмудов Ш. 171
Медведева И.Ф. 177
Мезенцева Ж. 192
Микитюк И.С. 161
Миколуцкий С.И. 273
Мильчанин О.В. 236, 276
Миннебаев Д.К. 270, 335
Мисиюк Ф.Ю. 279
Мискевич С.А. 180
Митулинский А.С. 96
Михайлов А.Н. 186, 398
Михалкович О.М. 414
Могильный В.В. 282
Мокеев М.А. 183

Мороз Н.И. 285
Москвин П.В. 79
Мосунов А.А. 218
Моховиков М.А. 276
Мошников В.А. 420
Мудрый А.В. 369, 417
Муратова Е.Н. 420
Муслимов А. 375
Мухаммад А.И. 423
Мялик И.Д. 369
Назаров А.В. 99
Назаров А.М. 536
Наймушин А.Г. 539
Насырбаев А.Р. 249
Наумов В.В. 388
Невар Е.А. 426
Неделько М.И. 426
Никифорова Н.Н. 192
Никольская А.А. 186, 398
Новиков Л.С. 236
Новиков М.С. 221
Нуждин В.И. 356
Овсенёв А.Е. 539
Овчаров А.В. 221
Овчинников В. 375
Огородников Д.А. 177
Оджаев В.Б. 36, 174, 304
Одринский А.П. 189
Оксенгендлер Б.Л. 192
Окулич Е.В. 186
Орехова Н.А. 67
Островерхов Е.В. 510, 514
Павлов Д.А. 398
Павлов С.К. 233
Павлов С.К. 249, 294
Павлов С.К. 264
Панарин А.Ю. 430
Панова Т.В. 288
Панченко И.А. 230
Парфимович И.Д. 291
Пархоменко И.Н. 276, 291
Патапович М.П. 542
Пашаян С.Т. 449
Перов Н. 375
Петлицкий А.Н. 174
Петржик А.М. 221
Петрикова Е.А. 392
Петух А.Б. 323
Плотников С.В. 483
Поболь И.Л. 102
Поддубская О.Г. 372, 530
Подрябинкин Д.А. 115
Поклонский Н.А. 158
Полисадова Е.Ф. 249
Полонский Н.В. 433
Поляк Н.И. 294
Поляков А.Я. 338
Поплавский В.В. 102
Попов В.П. 455, 458
Порфирьев М.А. 298
Потемкин Г.В. 233, 264, 294
Потопахин Л.В. 218
Приходько И.Д. 161
Просолович В.С. 152, 155, 174
Пузырёв М.В. 497
Пулатов Ш.У. 536
Пухтеев А.О. 67
Рагожкин Н.С. 215
Ратахин Н.А. 310
Ревин А.А. 186
Рогалин В.Е. 61
Рогалин В.Е. 545
Роговая И.С. 276
Романов И.А. 301
Романова Н.К. 491
Ронишенко Б.В. 353
Рощенко П.С. 105
Руденко С.О. 483
Русальский Д.П. 323
Рыскулов А.Е. 145, 239
Рязанцева М.В. 205
Савостиков В.М. 408
Савчук М.В. 405, 408
Салимон А.И. 257
Самарина М.А. 521
Свиридов Д.В. 304

Свиридова Т.В. 304
Семенова Л.Е. 108
Семина В.К. 221
Сиделёв Д.В. 249
Сидоренко Ю.В. 36, 142
Ситкевич А.Л. 48
Скосырский А.Б. 408
Скрипникова Н.К. 560
Скуратов В.А. 221, 257
Слабухо В.Ю. 314, 436
Слабухо В.Ю. 436
Славинский С.Г. 118
Смагина Ж.В. 417
Смирнов Н.А. 363
Смольников Н.В. 539
Снитовский Ю.П. 105
Совык Д.Н. 545
Солодухин И.А. 323
Сомов П.А. 257
Сохацкий А.С. 257
Статник Е.С. 257
Степанова Е.Н. 307
Степура В.С. 282
Стратанович В.А 439
Сулейманов С.Х. 192
Сулимов М.А. 369
Сушков А.А. 398
Сы Ч. 455
Сыртанов М.С. 444
Тарасенко Н.В. 426, 449
Тарасенко Н.Н. 449
Тарбоков В.А. 249, 264
Ташмухамедова Д.А. 452
Тересов А.Д. 276, 307, 310
Терехов С.Н. 353, 430
Терешко М.И. 261
Тетельбаум Д.И. 186, 398
Тиванов М.С. 388
Тищенко В.Н. 405
Ткаченко Т.М. 414
Толкачев О.С. 392
Толкачёв С.А. 326
Толстопятов Е.М. 111, 439
Торба М.С. 183
Торхов Н.А. 218
Точилин Е.В. 174, 279
Травицкий Н. 444
Трафименко А.Г. 115
Трушин В.Н. 186
Тысченко И.Е. 314, 455, 458
Тюньков А.В. 487, 548, 552
Углов В.В. 239, 323
Улмасов А.Б. 560
Уманская С.Ф. 121
Умирзаков Б.Е. 452
Унгарбаев Е.О. 145, 239
Фадеева Е.А. 177
Файзрахманов И.А. 411
Федоров С.В. 545
Федотов А.К. 314, 436
Федотова Ю.А. 314, 436
Филин С.А. 61
Фираго В.А. 118
Фомин Л. 378
Фомина Е.Ф. 524
Фролов И.Ю. 381
Хабарова И.А. 205
Хайбуллин Р.И. 356, 411
Хайретдинова Д. 375
Хамаде Б.З. 39
Харитончик Р.А. 67
Хасая Р.Р. 273
Хмеленин Д.Н. 504
Хомич А.А. 461
Хомич Ю.В. 61, 273, 545
Хорошко Л.С. 464
Храмцов Э.А. 282
Чаевский В.В. 467
Черемных В.А. 317
Черенда Н.Н. 320, 323, 326
Черкова С.Г. 455
Чернаусик О.М. 115, 350
Чернега Н.В. 121
Черник В.Н. 236, 291
Черникова Т.В. 288
Черныш В.С. 99

Чешев Д.Л.	249
Чжан Ж.	458
Чигарев С.	378
Чижов И.В.	395
Чинь Н.Х.	542
Чумаков А.Н.	359
Шаймерденов А.А.	491
Шандаров С.М.	64
Шарипов А.Х.	536
Шаронов Г.В.	142
Шевелева В.В.	329
Шевченко М.А.	121
Шекелевский В.В.	556
Шелестова В.А.	439
Шемухин А.А.	270, 335, 420
Шестовский Д.В.	174
Шеховцов В.В.	494, 560
Шиманский В.И.	329, 332
Шкадаревич А.П.	282
Шлярова Ю.А.	230, 298
Шмаков А.Н.	310
Шпак П.В.	359
Шпаковский С.В.	158, 180
Шпанов Д.А.	79
Шпорин А.Д.	270, 335
Шугуров В.В.	392
Щемеров И.В.	338, 341
Щур Е.Г.	521
Ювченко В.Н.	180
Юнин П.А.	186
Юсупжанова М.Б.	452
Юшков Ю.Г.	487, 548, 552
Ющик А.В.	411
Явид В.Ю.	174
Яковлев А.П.	270
Яковлев В.В.	510
Яковлев Е.В.	524
Якушев М.В.	369
Янковский Ю.Н.	174, 209

Научное издание

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ

Материалы 15-й Международной конференции

Минск, Беларусь, 26–29 сентября 2023 г.

INTERACTION OF RADIATION WITH SOLIDS

Proceedings of the 15th International Conference

Minsk, Belarus, September 26–29, 2023

На русском и английском языках

В авторской редакции

Ответственный за выпуск *В. В. Углов*
Компьютерная верстка *Л. В. Баран*

Подписано в печать 03.08.2023. Формат 60×84 1/8. Бумага офсетная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 66,49. Уч.-изд. л. 52,87. Тираж 20 экз.

Белорусский государственный университет.
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/270 от 03.04.2014.
Пр. Независимости, 4, 220030, Минск.

Отпечатано с оригинал-макета заказчика