

XXII Международная конференция
Взаимодействие ионов с поверхностью «ВИП-2015»

XXII International Conference
Ion-Surface Interactions «ISI-2015»

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЯДЕРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИФИ»
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
ЯРОСЛАВСКИЙ ФИЛИАЛ ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА РАН
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ТЕХНОЛОГИИ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ И ОСОБОЧИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Взаимодействие ионов с поверхностью

ВИП-2015

Труды
XXII Международной конференции

20 - 24 августа 2015 г.
Москва, Россия

Редакторы:

Е.Ю. Зыкова

Московский Государственный Университет

П.А. Карасев

Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет

А.И. Титов

Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет

В.Е. Юрасова

Московский Государственный Университет

Том 3

Russian Academy of Sciences
National Research Nuclear University «MEPhI»
Moscow State University
St. Petersburg State Polytechnic University
Moscow Aviation Institute
Yaroslavl branch of Institute of Physics and Technology RAS
Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials RAS

Ion-Surface Interactions

ISI–2015

Proceedings
of the XXII International Conference

August 20–24, 2015
Moscow, Russia

Editors

E.Yu. Zykova

Moscow State University

P.A. Karaseov

St. Petersburg State Polytechnic University

A.I. Titov

St. Petersburg State Polytechnic University

V.E. Yurasova

Moscow State University

Volume 3

Секция 5. Ионно-индуцированные процессы в тонких пленках и наноструктурах

Section 5. Ion-assisted processes in thin films and nanostructures

HYDROGENATED OXIDE SEMICONDUCTOR FILMS BY SPUTTERING

Xiao-Tao Hao*

School of Physics and State Key laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan, China, Email: haoxt@sdu.edu.cn

Hydrogen has very important advantages in the transparent conducting oxide films deposited by radio frequency magnetron sputtering.[1-2] Hydrogen has the properties of an amphoteric impurity when employed as the atmosphere during the deposition process; it can change the conductivity of formed thin films when adopted as the plasma after the films deposition. It can be incorporated as an impurity or intentionally introduced to passivate defects and other impurities in the thin films. Hence, hydrogen can modify the structural, electrical, and optical properties of the ZnO thin film. Furthermore, hydrogen ions can migrate under the effect of electric or heat fields, which can enhance the device performance. In this talk we will briefly review the recent research progress of this field, and our work on this topic is also reported [3, 4].

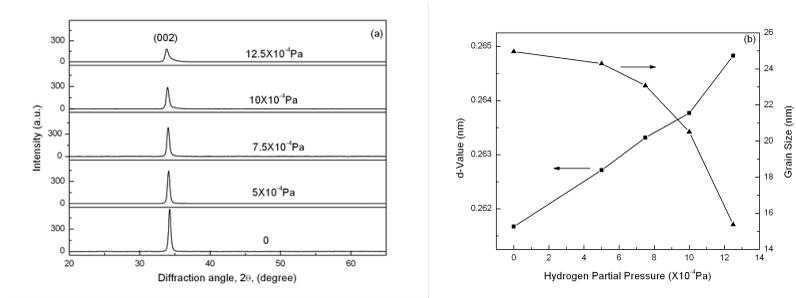


Fig.1 (a) XRD spectra for the ZnO: Al films with different hydrogen partial pressure; (b) Dependence of d-values and grain size of ZnO: Al films on hydrogen partial pressure.

Highly conducting transparent thin films of aluminium (Al)-doped zinc oxide (ZnO: Al) were deposited by a radio frequency magnetron-sputtering technique using an argon and hydrogen gas mixture at room temperature. Hydrogen serves as a shallow donor and plays a critical role in improving the Al doping efficiency to enhance the conductivity of thin films. The effect of hydrogen partial pressure on the properties of ZnO:Al films was investigated in detail. Polycrystalline ZnO:Al films with a surface roughness of about 2 nm, conductivity of

$1.97 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$, transmittance of over 83% in the visible wavelength region and an optical band gap of 3.93 eV were achieved at a hydrogen partial pressure of $7.5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$.

X-Ray diffraction spectra are given in Fig. 1 (a) for ZnO: Al films deposited on glass at room temperature. The average grain size of the films varies from 15 nm to 25 nm as depicted in Fig.1 (b). The surface morphology of the ZnO: Al films before and after oxygen plasma treatment was revealed by the AFM images as shown in Fig. 2. It can be seen that the root mean square (RMS) roughness of the film increases with the increase in the hydrogen partial pressure.

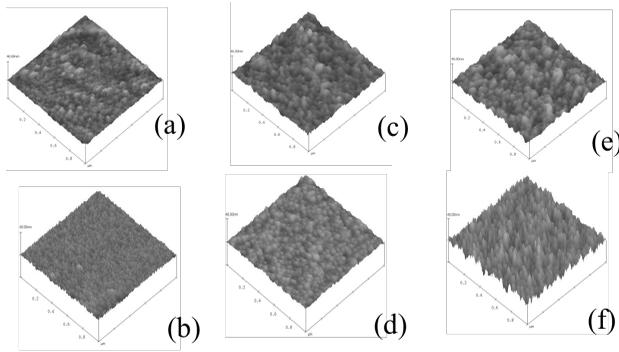


Fig.2 AFM images for ZnO: Al films with different hydrogen partial pressure, 0 Pa: before (a) and (b) after oxygen plasma treatment; $7.5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$: before (c) and after (d) treatment; $12.5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$: before (e) and after (f) treatment.

The transmittance spectra as a function of wavelength in the range 300-800 nm for the samples (thickness is about 200 nm) are shown in Fig. 3. It can be seen that the average transmittance in visible wavelength region is about 82~84% for all the films, which means that the trifling introduction of hydrogen in the sputtering gas affects the transmittance slightly. Fig. 4 gives the transmittance and reflectance spectra as a function of wavelength in the infrared (IR) region for two ZnO: Al films deposited under pure argon condition and under mixture sputtering gas with hydrogen partial pressure of $7.5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$.

Fig.5 gives the hydrogen partial pressure dependence of the conductivity (σ), carrier concentration (N) and Hall mobility (μ) for the ZnO: Al films. It can be seen that both μ and N of the ZnO: Al films vary with the hydrogen partial pressure. In order to better understand the mechanism of carrier concentration variations in films due to the addition of hydrogen into the gas mixture of argon during sputtering processes, SIMS was used to measure changes

of Al and oxygen concentrations in films prepared under different conditions. Figure 6 shows the typical depth profiles of a ZnO: Al film prepared at the hydrogen partial pressure of 0 Pa, 5×10^{-4} Pa and 7.5×10^{-4} Pa, respectively.

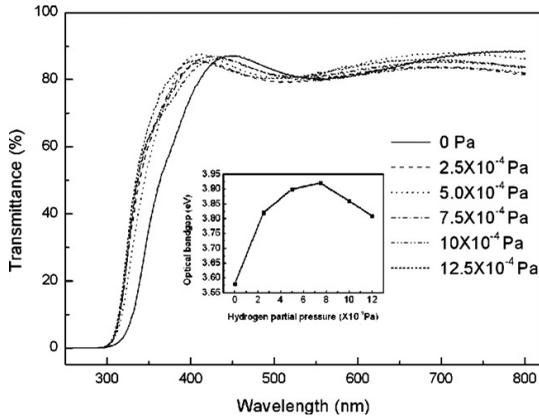


Fig. 3 The optical transmittance vs. wavelength for ZnO: Al films with various hydrogen partial pressures. The inset is optical band gap of ZnO: Al films with different hydrogen partial pressure.

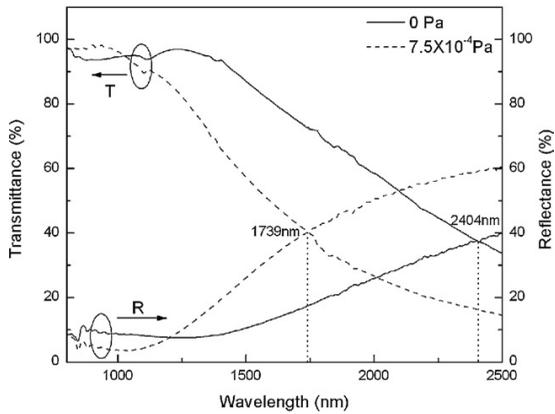


Fig.4 The optical transmittance and reflectance spectra of ZnO: Al films deposited with pure argon and with hydrogen partial pressure of 7.5×10^{-4} Pa as a function of wavelength in infrared region (800nm~2500nm).

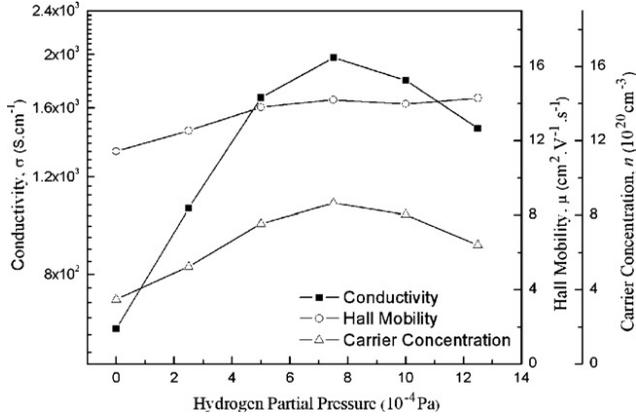


Fig.5 Conductivity σ , Hall mobility μ and carrier concentrations N as a function of hydrogen partial pressure in sputtering gas mixture for the ZnO: Al films.

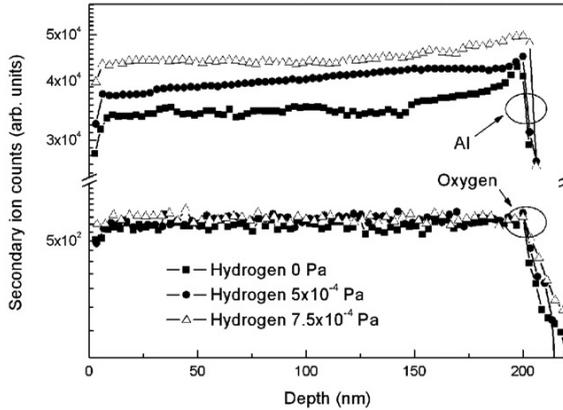


Fig.6 SIMS depth profiles of ZnO: Al films prepared with different hydrogen partial pressure.

1. Y. Hu, Y. Chen, J. Chen, X. Chen, D. Ma, Appl Phys A114 (2014)875–882.
2. F.H. Wang, C.F. Yang, J. C. Liou, I. C. Chen, J. Nanomate. 2014(2014)857614.
3. X. Li, B. Keyes, S. Asher, S. B. Zhang, S. H. Wei, T. J. Coutts, S. Limpijumnong, C.G. Van de Walle, Appl. Phys. Lett. 86(2005)122107.
4. X.T. Hao, F.R. Zhu, K.S. Ong, L.W. Tan, Semicond. Sci. Technol. 21 (2006) 48-54.

Non-linear transport of energy in thin films and surface interactions

F M Russell*

Science Dept., University of Pretoria, South Africa, mica2mike@aol.com

Abstract. Fossil tracks of at least two kinds of mobile, highly-localised, energetic lattice excitations have been identified in natural crystals of muscovite mica, which contains potassium.[1] The isotope K^{40} is radioactive, with two of the three decay channels producing high energy leptons and a recoiling nucleus with up to $\sim 40\text{eV}$ energy. These recoiling atoms can produce highly localised lattice excitations at known positions in the lattice, which greatly facilitates study of the resulting mobile excitations. One of these excitations, called a quodon, has been shown in a laboratory to propagate along a chain of atoms for more than 10^7 unit cells at 300K and retain sufficient energy to eject an atom at the end of the chain. [2] The fossil tracks of the quodons can exceed 500mm in length and up to 120mm for the kink-like excitations. These excitations are remarkably stable against thermal motions of atoms since they are recorded when the crystal is at a temperature of $\sim 900\text{K}$. To achieve such long paths in natural crystals quodons must also be tolerant of point defects and interstitial atoms. The kink-like excitations are copiously created by energetic nuclear scattering events that produce atomic cascades. These are created in the crystals by high energy muons and other particles from cosmic rays. Numerical simulations of possible excitations have been made but at present are hindered by the complexity of the crystal structure.[3,4,5] Subject to the structure simplifications adopted the best current fit to a quodon is an optical-mode breather and discrete kink-like pulses for the other excitations. These are illustrated in Figure 1.



Figure 1. Diagrams of a breather (left) and a kink-pulse (right) in the potassium sheet. The atoms in a breather oscillate as the envelope moves sub-sonically. In a super-sonic kink-pulse the pushed atom slowly returns to its equilibrium position,

The existence of these tracks is the only known way to observe the motion of these lattice excitations individually and enables their behaviour under a variety of conditions to be studied. The excitations have potential for modifying the properties of materials and annealing defects, enhancing heat transfer and assisting quantum tunnelling by causing multiple close encounters between nuclei.

Crystals of muscovite relax from an initial meta-stable state containing an impurity by precipitating that impurity at transient nucleation sites. This was deduced from the discovery in the crystals of fossil tracks of cosmic ray particles decorated with the mineral magnetite. The existence of other fossil tracks inconsistent with a particle origin led to the discovery of the mobile, compact, lattice excitations. With internal energies reaching up to tens of eV these excitations involve nonlinear forces. There are at least two types of excitation differing in their mode of excitation, the way they propagate, their speed and range - some exceeding 500mm in length. Muscovite is a layered crystal with composition $K_2Al_4[Si_6Al_2O_{20}](OH,F)_4$. It cleaves easily at the weakly bound monatomic potassium layer in to thin transparent sheets. It is chemically stable under ambient weather conditions and is an electrical insulator.[6] In contrast, the impurity precipitates as black magnetite in the form of intrusive ribbons of only a few unit cells thickness with composition $(Fe^{+2}Fe^{+3}_2O_4)$, which is a conductor and opaque. Large crystals of muscovite only grow in liquid granite at $\sim 900K$ and at depths greater than 5km underground. The layered structure is of critical importance as the recording process generating the tracks operates only in the vicinity of the monatomic sheets of potassium, hence possible relevance to thin films.

The tracks of charged particles and the mobile lattice excitations are observed as long narrow ribbons of magnetite that lie in the (001)-plane of easy cleavage: see Figure 2.

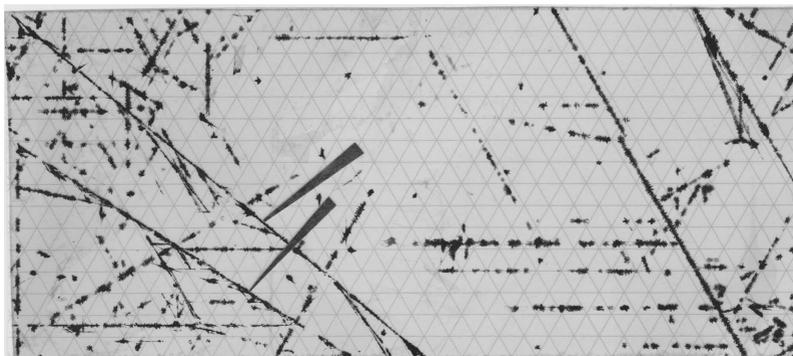


Figure 2. Photograph of sheet of muscovite mica showing fossil tracks of two relativistic muons (arrowed) and quodons, the mobile lattice excitation. The sheet is 157 x 70 x 0.05 mm thick laid on a grid parallel to the principal crystal directions. Many of the quodon tracks show interruptions in the extent of decoration along their length, which eliminates the possibility tracks are dendrites.

The tracks of positively charged muons from cosmic rays lie in random directions in the (001)-plane. These tracks are characterised by slight deviations from straightness due to nuclear scattering and can have lengths up to the limit set by the crystal size. The nuclear scattering of muons can create individual quodons or atomic cascades that generate multiple lattice excitations resembling kinks. The tracks arising from lattice excitations lie in directions that are defined and limited by the crystal lattice. Those due to quodons always lie exactly in principal crystal directions in the (001)-plane because they propagate along atomic chains, with most of the energy concentrated on just one chain. They do not deviate from straightness but can be scattered to create secondary quodons propagating in different chain directions. Since they are well described as breathers they probably propagate at sub-sonic speed but this has not yet been tested.

The decay of K^{40} in the monatomic potassium sheets has played a vital role in the study of the fossil tracks. Measurement of the length of tracks of positrons of known energy showed the sensitivity of the recording process to be 0.4eV per micron of track or 1eV per 30,000 unit cells along a track. This showed that the recording process did not operate primarily by creation of ionisation sites. However, positive ionisation sites created by negatively charged relativistic particles can trigger the recording process. Positrons emitted from K^{40} nuclei are diffraction scattered by the lattice. The resulting angular distribution of positron tracks in the (001)-plane has narrow peaks exactly in the directions of the chains of potassium atoms, with symmetrical diffraction wings either side. The observation of this pattern showed that the recording process operated in close proximity to the potassium sheets. It also showed that the recording process is charge sensitive because electrons do not show the intense forward peak and they rapidly scatter out of the (001)-plane of recording. The tracks of positrons in the diffraction wings show clear evidence of Rutherford scattering, which together with their range uniquely identifies them as positrons.[7] The decay of K^{40} giving an electron or positron is a three body process and involves the emission of a neutrino. To conserve momentum the energy of a positron is greatest when the neutrino energy is smallest. The direction of recoil of the nucleus is then in the opposite direction to that of the positron. Due to the diffraction pattern the recoil is directed towards the next potassium atom in a chain direction. The subsequent nonlinear interaction between the recoiling atom and the next atom is well suited to creating a nearly optical-mode oscillation of breather type centred on the atomic chain, which quickly evolves in to a quodon. Excess energy is radiated away as phonons and the recoil momentum is carried by the resulting quodon.

Although the tracks of emitted electrons are not recorded the associated recoiling nuclei are the dominant source of quodons in mica because of the $\sim 10^5/1$ ratio of the e^-/e^+ decay channels.

Figure 3 shows a photograph of the patterns of tracks resulting from nuclear scattering events. They resemble a hand-fan of wedge shape. The opening angle of the wedge is variable but always spans or includes a chain direction. Within the fan there are multiple tracks, called striae, which lie exactly in chain directions. The sides of the fan do not lie in chain directions. The intensity of decoration implies a concentration of energy in the vicinity of the sides. It shows that some form of energetic lattice disturbance propagates away from an energetic nuclear scattering event, spreading sideways as the associated momentum moves forward.

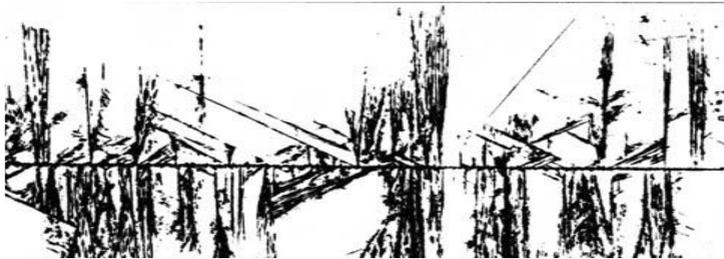


Figure 3. Photo of kink-based lattice excitations propagating away from nuclear scattering events as a heavy particle moves the crystal; the track is shown nearly horizontal. The tracks of the kink-excitations, called striae, lie exactly in chain directions, vertical in the photo. The kinks are laterally unstable in the 2D sheets of potassium atoms, creating the wedge shape as they move at supersonic speed. The sheet of mica shown is approximately 140 x 50 x 0.05 mm thick.

Although the individual tracks comprising the striae are parallel to chain directions they are inconsistent with quodon tracks for several reasons. They can end and then seem to start again on a different chain. Their range is coordinated across the moving front of the striae, with a curved front. They do not create secondary quodons by scattering at defects. Finally, their range increases with the extent of decoration, that is, the amount of magnetite that is precipitated per unit volume of mica. Most of these features can, to first order, be understood in terms of discrete kink-like excitations. The striae are more visible in Figure 4.



Figure 4. Photo of a ‘fan’, originating at a nuclear scattering event at the left, as the energy transferred to the lattice is transported by multiple supersonic kink-pulses moving along chains. The total actual length of the fan is 122mm.

To a first approximation, the sheets of potassium atoms can be treated as suspended between rigid silicate layers, which provide on-site potentials to hold the potassium atoms in their equilibrium positions. A kink-like impulse to an atom in a 1D chain is relatively stable even with thermal motions. When the 1D chain is imbedded in the 2D sheet, however, it is laterally unstable even in absence of thermal motions, creating a fan-shape resembling the patterns seen in mica with striae. Assuming the initial energies of the kink-excitations are limited by production of interstitials, the range of the kink-excitations capable of triggering the recording process is less than a micron. That is, many orders of magnitude less than the observed length of fan-shaped patterns. This is because the energy in the moving front of the fan is progressively shared by more atoms as it spread sideways. To achieve the observed ranges of the kink-like pulses it seems inevitable that they must gain energy from the lattice as they propagate. Since the recording process involving precipitation is exothermic it is possible that the recording process drives the kink-excitation forward. Molecular dynamic studies of kink-impulses in metals lend support to this hypothesis, as they show increased separation between adjacent atoms in the chain immediately behind the compressed pair of atoms forming the kink. These transient partial vacancies provide a potential well for insertion of an impurity ion. Figure 5 shows how the atomic separations vary as a kink propagates. Insertion of an ion would impede the recoil action of the trailing atom of a kink, thereby providing a push to drive the kink forward. Inserted ions could then act as permanent nucleation sites for further decoration, thus delineating the tracks. Further, the observed increase in range with increasing amount of magnetite precipitated is consistent with this model.

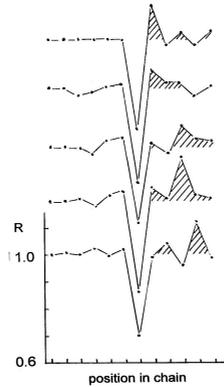


Figure 5. Diagram showing the spacing between atoms, relative to the equilibrium spacing, as a kink-pulse moves along a chain. Each plot is for successive intervals of time. The kink is moving towards the left. The shaded areas indicate where there is a potential well into which an ion might insert into the chain, thereby acting as a nucleation site for recording the tracks. Data from a MD study of energy propagating from an atomic cascade.

This raises the possibility that kink-impulses created by irradiating the surface of a solid with low energy ions, as by plasma, could propagate deep in to the material if they gained energy by annealing defects to compensate for the loss by lateral spreading. This might be of significance in materials with large irradiation damage. The behaviour of quodons, however, is quite different as shown by the ejection experiment, in which they propagated $>7\text{mm}$ without gaining energy from the crystal as precipitation was not possible due to absence of iron.

The striae suggest some degree of lateral cooperation between kinks moving on adjacent parallel chains. There is some evidence from MD studies for the formation of in-phase motions of kinks on adjacent chains to form plane wave-fronts, resembling micro-shockwaves. This may well be an essential feature to account for enhanced or long range propagation of lattice excitations into crystals lacking simple atomic chains, such as in silicon. There is also the possibility of limiting the lateral spread of kinks by confining them to propagation in micro or nano-filaments to achieve transport of heat energy at supersonic speed. This might be relevant to cooling diverters in plasma fusion devices. It is clear that there is still much to be found out about these nonlinear lattice excitations. For example, it is still not known if quodons are unique to quasi-2D sandwich-like structures similar to the potassium sheets in mica or if they could propagate in thin surface films. There are still patterns of lines and decoration that are not

understood. Finally, the duration of the recording phase of a crystal can be estimated from the density of positron tracks per unit volume, giving typically thousands of years. Combined with the highly sensitive recording mechanism and strong shielding underground there is scope for detection of very rare events.

1. F.M.Russell: Energy gain by discrete particle non-linear lattice excitations. In: R. Carretero-González, et al. (eds.) *Localized Excitations in Nonlinear Complex Systems*, pp. 289–315. Springer, New York (2014)
2. F.M.Russell, J.C.Eilbeck,: Evidence for moving breathers in a layered crystal insulator at 300K. *Europhys. Lett.* **78**, (2007) 10,004
3. L. Marin, J C Eilbeck & F M Russell, Localised moving breathers in 2-D hexagonal lattice. *Phys. Letts. A*, 248,(1998) 225-229
4. V.Hizhnyakov, Haas, M., Shelkan, A., Klopov, M.: Theory and molecular dynamics simulations of intrinsic localized modes and defect formation in solids. *Phys. Scr.* **89**, (1–5) (2014) 044,003
5. J. F. R. Archilla, Yu. A. Kosevich, N. Jiménez, V. J. Sánchez-Morcillo and L. M. García-Raffi. Ultradiscrete kinks with supersonic speed in a layered crystal with realistic potentials. *Phys.Rev.E91* (2015) 022912
6. W A Deer, R A Howie, J Zussman, *Rock-forming minerals*, Vol 3, Longmans, (1965) 1-206.
7. F.M.Russell: Identification and selection criteria for charged lepton tracks in mica. *Nucl. Tracks. Rad. Meas.* **15**, (1988) 41–44

Formation and tailoring of metal and semiconductor quantum dots in amorphous matrices by MeV ions

Iva Bogdanović Radović¹, Maja Buljan¹, Marko Karlušić¹, Nikola Radić¹, Milko Jakšić¹, Goran Dražić², Sigrid Bernstoff³

¹*Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Croatia*

²*National Institute of Chemistry, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenia*

³*Sincrotrone Trieste, SS 14 km163,5, 34012 Basovizza, Italy*

Materials based on metal or semiconductor quantum dots (QDs) are very interesting for many applications, especially in the field of photonics (lasers, sensors, photovoltaic devices, imaging, data storage, etc.) and also as materials with enhanced thermoelectric efficiency. Due to the fact that their properties strongly depend on QD size and arrangement it is important to achieve controllable production of such materials. In the present work we are investigating how ion beams can be used for the controllable production of QDs in different amorphous matrices. Multilayers containing metal (Ni) or semiconductor (Ge, Si or SiGe) atoms uniformly mixed with the matrix or already formed QDs in different types of amorphous matrices (ITO, silica or alumina) have been irradiated with MeV oxygen and silicon ions at several ion energies and under different incident angles. The energy of the used ions was selected to be high enough that ion trajectories through the multilayer were straight and ions stop deep in the Si substrate. This means that ions interact with the multilayer only by energy transfer through the electronic stopping power (S_e). Elastic collisions with nuclei in the target material (nuclear stopping power, S_n) that become dominant near the end of the ion range can be neglected for the investigated multilayer thickness and ion energies. Ion beam parameters leading to QD formation and ordering, as well as induced changes in the already formed QDs in different multilayer types have been compared and discussed.

Ge QD based multilayer films containing $20(\text{Ge}+\text{SiO}_2)/\text{SiO}_2$, $20(\text{Ge}+\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$ bi-layers were deposited by magnetron sputtering on a Si(111) or fused silica substrate at room temperature (RT) or 300°C. To obtain metal QDs, $10(\text{Ni}+\text{SiO}_2)/\text{SiO}_2$ and $(\text{Ni}+\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$ bi-layers were prepared using same procedure on Si(111) and fused silica substrates. After deposition, the multilayers were irradiated at RT ($T_{\text{IRR}} = 300 \text{ K}$) by 1, 3 and 15 MeV $^{16}\text{O}^{2+}$ and 6 and 15 MeV $^{28}\text{Si}^{3+}$ ions at one

of the three ion fluences ($D_1 = 5 \times 10^{14}$, $D_2 = 1 \times 10^{15}$ or $D_3 = 2 \times 10^{15}$ ions/cm²) and one of the four ion-beam incidence angles with respect to the multilayer surface ($\phi_{\text{irr}} = 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ or 90°).

The internal structure of the material was investigated by the combination of grazing incidence small-angle x-ray scattering (GISAXS), scanning transmission electron microscopy (STEM) measurements and Ion Beam Analysis (IBA) using Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) and Time-of-Flight Elastic Recoil Detection Analysis (TOF ERDA). Determination of the clustering of Ge atoms and the existence of a correlation in the cluster positions were analyzed by complementary GISAXS and TEM techniques. GISAXS measurements were performed at the Synchrotron Elettra, Trieste using SAXS beam line and photons with the energy of 8 keV. Scattered photos were collected with a 2D image plate detector. Big advantage of GISAXS method is that no sample preparation is needed, measurements are fast and yield experimental data with an excellent statistics (e.g. 10^{12} QDs in the irradiated volume). From the GISAXS spectra we can get information about QD shapes, sizes, size distributions, arrangement type and separation among them [1]. The GISAXS technique is especially suitable for the analysis of irradiation effects, because irradiation-induced structural changes in the films cause the appearance of strong correlation maxima (Bragg sheets) in their GISAXS maps. These sheets have a tilt angle dependent on the correlation of the structural features induced by irradiation as can be seen from Fig. 1 for case of multilayer irradiated with 1×10^{15} ions/cm² 3 MeV oxygen ions under an angle of 60° . Except that, it will be demonstrated how GISAXS can be used for the analysis of swift heavy ion induced surface ion tracks.

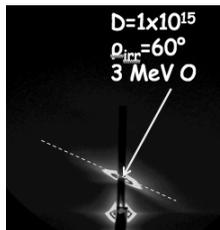


Fig 1. GISAXS map of (Ge + SiO₂)/SiO₂ multilayer irradiated with 1×10^{15} ions/cm² 3 MeV oxygen ions under an angle of 60° with respect to the multilayer surface. Dashed line indicates Bragg sheet, while arrow indicates the irradiation direction.

STEM measurements were performed using a JEOL 2010 F microscope, operated at 200 kV and equipped with a field-emission gun and a high-angle annular dark-field detector (HAADF) for Z -contrast imaging. To determine elemental composition and total number of atoms in the film, TOF ERDA and RBS measurements were done using ions from the 6-MV tandem Van de Graaff accelerator at the Rudjer Bošković Institute, Zagreb. RBS was done using 2 MeV He ions and backscattered spectra were collected using a particle detector placed at 165°. TOF-ERDA was performed using 23 MeV $^{127}\text{I}^{6+}$ beam. Angle between incident ion and sample surface was 20°. Recoiled and scattered ions were collected under 37.5°. TOF-ERDA and RBS measurements were performed to determine total number of different atom species in the multilayer.

In as deposited at RT (Ge+SiO₂)/SiO₂ multilayers, no visible clustering can be seen as was confirmed by TEM measurements (Fig 1 (a)). After irradiation with 3 MeV O ions ($S_e \sim 2.3 \text{ keVnm}^{-1}$), clustering of Ge atoms and ordering along irradiation direction is visible (Fig 1 (b)). If irradiated sample is annealed for 1 hour in vacuum, Ge-density fluctuations are transformed into well-separated Ge QDs (Fig 1 (c)).

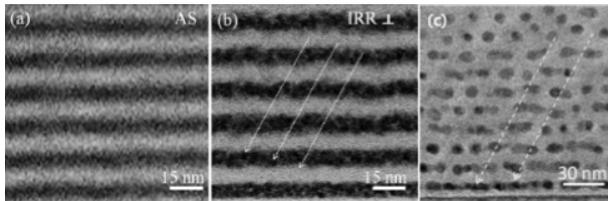


Fig 1 TEM image of the (a) as-deposited multilayer, (b) multilayer after passage of 3 MeV O ions, (c) after 1 h annealing in vacuum

It can be shown that the sizes, distances and arrangement type of the Ge QDs in SiO₂ matrix follow simple equations dependent on the irradiation conditions - irradiation angle and ion fluence, [2] and therefore is possible to tune properties of QD lattices and sizes by varying those two ion beam parameters for 3 MeV O ion irradiation. However these effects are not visible if irradiation is performed either by 1 MeV or by 15 MeV O ions. In case of 1 MeV O, energy transfer to the system through the electronic stopping power ($S_e \sim 1.4 \text{ keVnm}^{-1}$) was not sufficient to cause

clustering and diffusion of Ge in the multilayers. Surprisingly, the same was observed for 15 MeV O although they have the same value of S_e as 3 MeV O ions. This is direct observation of the velocity effect and proves that not only S_e is inducing the ordering but also ion velocity plays an important role. 15 MeV O ions pass faster though the multilayer decreasing efficiency of the energy transfer from the electron to the phonon system.

For irradiation with Si we have used ions with energy of 6 and 15 MeV, $S_e \sim 3.9$ keVnm⁻¹ and $S_e \sim 4.9$ keVnm⁻¹, respectively. In both cases ions strongly influence the multilayer structure and cause very prominent QD formation. Also, traces of multilayer destruction and intermixing of neighboring layers are also visible. To better understand effects that ions induce in the material, analytical thermal spike model was applied [3] to calculate temperature profiles inside the ion tracks and to explain observed structural properties of the irradiated films. Effects produced by the increase in the temperature caused by ions were compared with effects produced in the multilayers after thermal annealing at the same temperatures and good agreement was found between them. Detailed calculations of temperatures inside ion tracks after passage of MeV ions and comparison with effects induced by standard thermal annealing can be found in Ref. 4. One hour annealing at temperatures around 750°C produces strong clustering in the multilayer films, which is similar effect like irradiation with 6 MeV Si ions. The temperature at which destruction of the multilayer film structure and Ge loss starts was found to above 800°C in the case of thermal annealing, which corresponds to the temperature increase caused by irradiation of the film with 15 MeV Si ions.

In the case when (Ge+SiO₂)/SiO₂ or (Ge+Al₂O₃)/Al₂O₃ multilayer deposition is performed at 300°C, nanoparticles are already formed during the deposition and after additional annealing at 700°C they become crystalline. Self-assembly is a consequence of the nucleation during the film growth combined with the surface morphology. The ordering of QDs depends on the matrix type, in case of SiO₂ matrix ordering is rhombohedral, while BCT ordering was found in the alumina matrix. More about properties of Ge quantum dot lattices in different amorphous oxide matrices can be found in Ref. 5. In both cases, irradiation with 3 MeV ions does not cause any significant change in nanoparticle size, shape or distances among them. However, it induces the distortion of the QD positions, i.e. positions of QDs are tilted for an angle $\Delta\Phi$ as can be seen Fig 3. It is important to mention that multilayers

remind parallel to the Si substrate surface.

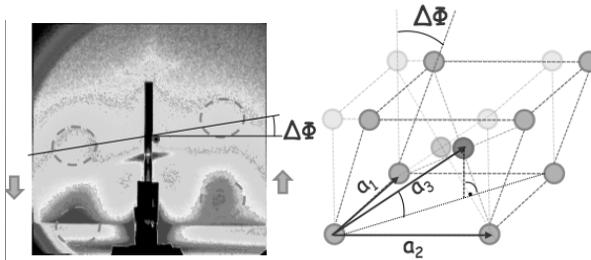


Fig 3. Shift of the nanocluster positions can be seen from GISAXS images. The lattice of QD is distorted from BCT lattice by angle $\Delta\Phi$

The Ni based films show the formation of nanoparticles during the deposition already at the room temperature. Similarly to the case of Ge QDs, the formed Ni nanoparticles have better ordering quality and have larger sizes in alumina-based films. The irradiation with 1×10^{15} at/cm² 3 MeV O ions of Ni nanoparticles in silica and alumina matrices causes different effects. The nanoparticles in silica, which are small and not well ordered changes their size and separations, i.e. the redistribution of Ni atoms occurs during the irradiation. However, the Ni nanoparticles in alumina, which are well-formed and crystalline after deposition, show the same behavior as Ge QDs in alumina. We believe that two effects that occur during the irradiation are responsible for the observed behavior. The first one is redistribution (diffusion) of Ge and Ni atoms caused by the temperature increase. The effect is more pronounced when the mentioned atoms are weakly bonded (not crystalline). For the well-formed crystalline QDs, the irradiation causes shift of the entire layers probably due to the well-known anisotropic plastic deformation, but the QDs retain their initial shape and in-layer separation. All observed effects will be discussed during the presentation in more detail.

[1] Maja Buljan, Nikola Radić, Sigrid Bernstorff, Goran Dražič, Iva Bogdanović Radović and Vaclav Holy, *Acta Cryst A* 68 (2012) 124-138

[2] M. Buljan, I. Bogdanović Radović, M. Karlušić, U.V. Desnica, N. Radić, M.

- Jakšić, K. Salomon, Goran Dražič, Sigrid Bernstorff, Vaclav Holy, Phys. Rev. B 84 (2011) 155312
- [3] G. Szenes, Phys. Rev. B 51, 8026 (1995).
- [4] I. Bogdanović Radović, M. Buljan, M. Karlušić, N. Skukan, I. Božičević, M. Jakšić, and N. Radić, G. Dražič, S. Bernstorff, Phys. Rev. B 86 (2012) 165316
- [5] M. Buljan, M. Jerčinović, Z. Siketić, I. Bogdanović Radović, I. Delač Marion, M. Kralj, M. Ivanda, A. Turković, G. Dražič, S. Bernstorff and N. Radić, J. Appl. Cryst. (2013). 46, 1490–1500

Compositional and structural evolution of self-organized nanostructures during early stage ion irradiation of GaSb

B. Holybee^{*}, S. Facsko², S. A. Norris³, K. Ludwig⁴, and J.P. Allain¹

^{*1} *Department of Nuclear, Plasma, and Radiological Engineering, UIUC, Champaign, IL 61820, USA, holybee2@illinois.edu;*

² *Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, 01328 Dresden, Germany*

³ *Department of Mathematics, Southern Methodist University, Dallas, TX 75205, USA*

⁴ *Physics Department, Boston University, Boston, MA 02215, USA*

Since the discovery of self-organized, cone shaped nanostructures produced on GaSb by ion irradiation [1], several experimental and theoretical efforts have proposed the fundamental mechanisms responsible for the formation of these structures. Experimental works have shown the importance of in-situ characterization [2], the effects of the oxide layer on the nanostructuring process [3], and a few works have investigated nanostructure evolution, using GISAXS, after structure formation occurs [4,5]. As for theoretical descriptions, several models have been proposed in order to explain the mechanisms responsible for the ion-induced nanostructuring under various ion conditions. These include the diffuse-interface model that adds surface compositional effects to the Bradley-Harper theory [6] the Bradley-Shipman theory that accounts for preferential sputtering in the Bradley-Harper model [7], and ion-assisted phase separation [8]. Even with all of these works, there is a disparity between connecting experimental data and theoretical models, specifically the role of composition before structure formation. Also, previous experimental work focuses primarily on characterizing the surface after nanostructures have already formed.

This work experimentally investigates the compositional evolution of GaSb under ion irradiation before nanostructure formation occurs, including just before significant structuring is present, and the structural evolution of these nanostructures during the very early stages of formation. Understanding the compositional evolution and the compositional state just before structure formation is essential in elucidating and providing experimental evidence on the mechanisms responsible for the initial formation of these nanostructures. Detailing the early stage nanostructure formation allows for this experimental work to be directly compared with proposed theories and models: the compositional state before structure formation occurs can be used as an input for different models, and the resulting structure formation can be compared directly with experiment.

The compositional evolution was performed using an in-situ, Angle Resolved Auger Electron Spectroscopy (ARAES) system, equipped with an ion source, at the Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf ion beam facility. This system is capable of cleaving, in-vacuo, crystals of GaSb, exposing the (110) surface and ensuring the cleanest and smoothest surface possible for compositional analysis. ARAES measurements are taken between 0° to 87.5° before and after several ion irradiation fluence steps. Structural analysis was performed using high temporal-resolution, real-time Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering (GISAXS) at the National Synchrotron Light Source located within Brookhaven National Lab. Oxide layers were removed using an etching process as described by El-Atwani et. al. [3]. With the GISAXS data, threshold fluences can be determined at the beginning of structure formation and fitting analysis can be performed to investigate the evolution of the characteristic size and distribution of the nanofeatures. Ion irradiations with 500 eV Ne^+ , Ar^+ , and Kr^+ were utilized for both the in-situ GISAXS and ARAES techniques on GaSb.

The results from GISAXS show a clear onset of pattern formation for each ion species, seen in Figure 1, and suggest structure threshold fluences at $3.10 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, $3.40 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, and $8.74 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ for 500 eV Ne^+ , Ar^+ , and Kr^+ , respectively. Interestingly, both the Ne^+ and Kr^+ ion irradiations show very prominent structure formation, while the Ar^+ ion irradiation shows very weak shoulder formation.

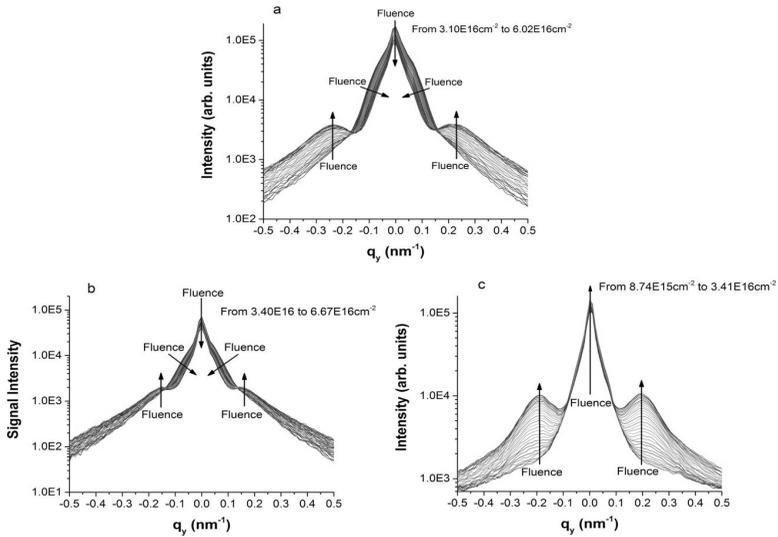


Figure 1: Early stage structure formation shown using GISAXS for 500 eV Ne^+ (a), 500 eV Ar^+ (b), and 500 eV Kr^+ (c).

In order to investigate further the GISAXS results, the FitGISAXS [9] analysis package is utilized to fit the individual GISAXS profiles during the early stage formation, assuming a cone form factor, to extract information on the structural evolution (height, width, and average spacing) of the nanostructures for each ion species. Figures 2 and 3 show the results of the fitting. For all ion cases the height increases with fluence and both the diameter and average spacing decreases with fluence. This behavior suggests that the nanostructures start as very low aspect ratio features and begin forming into the high aspect ratio cone structures observed experimentally, which accounts for both the height and the diameter behavior with fluence. The decrease in the average spacing suggests the structure density, at least in the early stages of the structure formation, is becoming larger across the surface. Both the diameter and the average feature spacing seem to have linear dependencies, while the height evolution appears to begin leveling off – specifically seen in the Kr^+ ion irradiations – at higher fluences. The fitting also shows the drastic differences between the ion irradiation conditions for early stage structure formation. Kr^+ ion irradiation is shown to form high aspect ratio nanostructures very quickly.

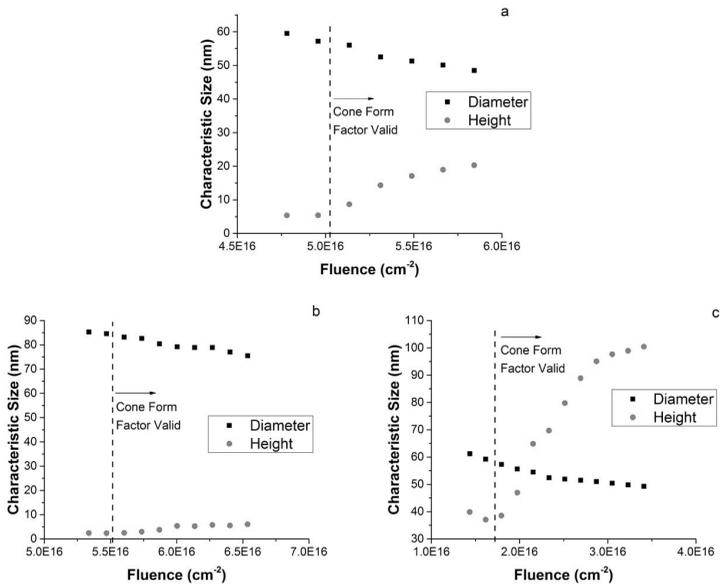


Figure 2: Evolution of the nanofeature heights and diameters versus fluence for 500 eV Ne^+ (a), Ar^+ (b), and Kr^+ (c).

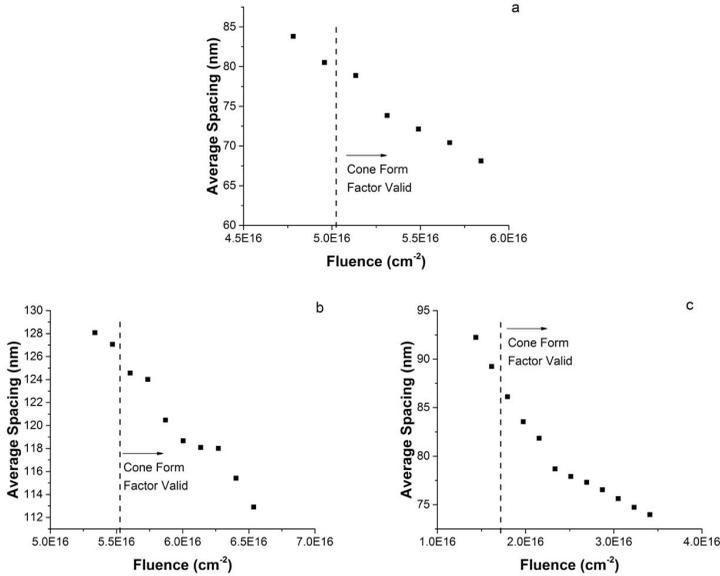


Figure 3: Evolution of the average nanofeature spacing versus fluence for 500 eV Ne⁺ (a), Ar⁺ (b), and Kr⁺ (c).

Ne⁺ ion irradiation is seen to form lower aspect ratio (reaching around 0.5 at the final fluence measured) nanofeatures, but still shows a significant increasing behavior. Ar⁺ ion irradiation shows very weak nanofeature formation at the early stages of structure formation, showing very small aspect ratio features.

Figure 3 shows that the average feature spacing decreases with fluence for all ion species, though with different values. This suggests that the density of the nanofeatures increases with ion fluence in early stage formation (i.e., the structures do not form all at the same time).

To complement the early stage nanofeature evolution, ARAES analysis is performed under various ion fluences below and at threshold fluence for structuring for each ion species. Since ARAES is sensitive on the nanometer scale, a non-structured and smooth surface is necessary in order to collect accurate data that is dependent on the changes of the composition with depth and not due to nanofeature interactions with the collected electrons. Also, due to the significant effect observed with contamination and oxide layers, GaSb crystals were cleaved in-situ in order to produce the cleanest and smoothest surface possible.

Typical or traditional ARAES analysis investigates the changes of the relative peak intensities as a function of angle; extracting the concentration as a function of the depth

involves a non-trivial mathematical process. In order to do this, the mathematical descriptions of depth profiles under ion irradiation suggested by Sigmund and Lam [10] for multicomponent systems is used. For the case of preferential sputtering, diffusion, and surface erosion, they suggest the partial differential equation to describe the depth profile.

$$\frac{\partial c_i(z, \Phi)}{\partial \Phi} = w(\Phi) * \frac{\partial c_i(z, \Phi)}{\partial z} + D(\Phi) * \frac{\partial^2 c_i(z, \Phi)}{\partial z^2} \quad (1)$$

In this description, $c_i(z, \Phi)$ signifies the depth profile for species i , $w(\Phi)$ is the surface erosion rate, $D(\Phi)$ is the diffusion coefficient, and z and Φ are the independent variables for depth and ion fluence, respectively. The issue with this description involves the nonlinear nature of the PDE and the evolution of the depth profile with fluence (left hand side). Both of these can be simplified for each set of ARAES data; we can evaluate equation 1 at the specific fluence taken for each data set. This simplifies the PDE to a nonhomogeneous, linear PDE with an unknown functional form, dependent only on z , for the left hand side. By accounting for segregation mechanisms or radiation-enhanced diffusion (an a priori assumption), a near surface, semi-empirical approach is taken in order to fit the ARAES data in order to extract the depth profiles near the surface. These extracted depth profiles are presented in Figure 4.

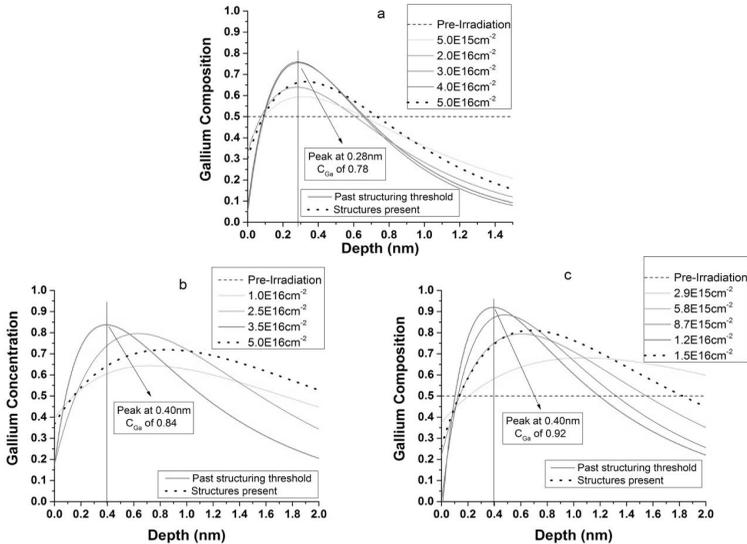


Figure 4: Fitted near-surface compositional depth profiles at various fluences of 500 eV Ne^+ (a), Ar^+ (b), and Kr^+ (c) ion irradiation.

The depth profiles in Figure 4 show a clear enrichment of Sb before structure formation along with a subsurface buildup of Ga for all ion irradiation cases. These results are the first true depth profiles experimentally extracted for GaSb under ion irradiation before structure formation occurs. The strong surface enrichment of Sb suggests a prompt irradiation driven mechanism, such as Gibbsian segregation [11].

Connecting the depth profiles back to the early stage structure formation, it is important to look at the self-diffusion properties of Sb and Ga in GaSb. Two works have experimentally shown that the Ga diffusion coefficient is three orders of magnitude higher than Sb diffusion [12], with one of these works showing that Sb diffusion effectively stops in Ga-enriched regions of GaSb [13]. This suggests that the initial surface instability leading to early stage nanofeature formation occurs when Sb is no longer able to replenish the constantly eroded Sb enriched surface layer, leading to a transition between Sb to Ga enrichment at the surface.

Future work will focus on taking these experimental results and working on developing models that can take the concentration profiles as inputs and investigate the proposed instability from this work. This will lead to theories and models based on physical, experimentally observed phenomena instead of mathematical descriptions that are not accounting for these physical mechanisms.

1. S. Facsko, T. Dekorsy, C. Koerdt, C. Trappe, H. Kurz, A. Vogt, and H. Hartnagel, *Science* **285**, 1551 (1999).
2. O. El-Atwani, J.P. Allain, A. Cimaroli, and S. Ortoleva, *J. Appl. Phys.* **110**, 074301 (2011).
3. O. El-Atwani, J.P. Allain, and A. Suslova, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 251606 (2012).
4. O. Plantevin, R. Gago, L. Vázquez, A. Biermanns, and T.H. Metzger, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 113105 (2007).
5. A. Keller, A. Biermanns, G. Carbone, J. Grenzer, S. Facsko, O. Plantevin, R. Gago, and T.H. Metzger, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 193103 (2009).
6. S. Le Roy, E. Søndergård, I.S. Nerbø, M. Kildemo, and M. Plapp, *Phys. Rev. B* **81**, 161401 (2010).
7. P.D. Shipman and R.M. Bradley, *Phys. Rev. B* **84**, 085420 (2011).
8. S. A. Norris, *J. Appl. Phys.* **114**, 204303 (2013).
9. D. Babonneau, *J. Appl. Crystallogr.* **43**, 929 (2010).
10. P. Sigmund and N. Lam, (1993).
11. R. Kelly, *Surf. Interface Anal.* **7**, 1 (1985).
12. A. Chroneos and H. Bracht, *J. Appl. Phys.* **104**, 093714 (2008).
13. H. Bracht, S. Nicols, and W. Walukiewicz, *Nature* **408**, 6808 (2000).

Migration, trapping and release of deuterium from tungsten in the presence of high density of defects: theory and experiment

O.V. Ogorodnikova*

**National Research Nuclear University "MEPHI", Kashirskoe sh.31, Moscow, Russia; igr32@rambler.ru*

The most common experimental methods to study hydrogen (H) in a metal are nuclear reaction method (NRA) for depth profile measurements, thermal desorption spectroscopy (TDS) and permeation experiments. Rate equations are used to model experimental data. The diffusivity, solubility, reflection coefficient, surface barrier, binding energies of H with different types of defects and density of defects are input parameters for rate equation model. These parameters can be derived from the first-principle (DFT) calculations, effective-medium theory (EMT), molecular dynamics (MD) and TRIM calculations. Incorporation of binding energies of deuterium (D) with a vacancy and a dislocation recently calculated by DFT [1,2] and penetration probability and ion range calculated by MD and TRIM [3] in the rate equation model allows us to validate different predictions against experimental data, for the first time. A comparison of the first-principle calculations and calculations by other theoretical models with experimental values can clarify the physics underlying the hydrogen-metal interaction and can provide an answer on several important questions, namely, (i) which type of trap corresponds to certain D binding energy, (ii) which is a range of validity of MD and TRIM models and (iii) which process is rate-limited in respect to the D uptake and release in a material.

Due to practical importance of using of tungsten (W) as plasma-facing material for fusion application and wide accumulated database, the D accumulation and release in W are analyzed in the present contribution. Those plasma-facing components of fusion reactors will be exposed to 14 MeV neutrons. Ion irradiation with energetic heavy ions is currently recognized as the only non-activating method to simulate the fast neutron damage produced in fusion reactors. Therefore, in this work, 20 MeV W ions were used to simulate n-induced damage in W samples. Following to the damage production by the irradiation at different dpa levels, samples were loaded by D₂ gas, D thermal atoms or D low-energy plasma. Each sample was exposed once to the certain experimental condition. Post-mortem measurements were NRA and TDS. The D retention in damaged W was compared to that in undamaged W.

In previous papers, e.g. [4-6], it was shown that formation of blisters occurs in undamaged W in the temperature range of 300-600 K even at ion incident energy of 20-40 eV. One possible mechanism can be local D super-saturation (for example, on grain

boundaries) which results in local stress induced formation of defects [4,5]. Modelling of the D depth profile and TDS data obtained experimentally in the case of virgin (undamaged) W exposed to low energy D plasma at temperatures between 300 and 600 K do shows local super-saturation of D that consistent with experimental data. The formation of blister is suppressed if there is high defect concentration near the surface that results in a reduction of diffusion of D in high stressed local regions H to prevent local super-saturation (tiff depth profile). Namely, such tiff depth profile can be achieved in the following cases: (i) rough machined surface, (ii) nanostructure, (iii) pre-implantation with energetic ions, (iv) porous structure. Pre-irradiation of W with energetic ions generates high density of defects which prevent any local super-saturation and, therefore, suppress blister formation. Modelling of experimental data of the D depth profile in pre-damaged W after exposure to thermal atoms, D₂ gas or low-energy plasma did not show any local super-saturation that is in an agreement with experiments. It was shown analytically and confirmed experimentally that the deuterium trapping in a presence of high density of defects in W depends on the ion energy and ion flux. The D concentration in W with high density of defects after the ion beam was switched off decreases approximately as $time^{-0.1}$ that is in a very good agreement with experimental data.

From the comparison of the present modelling data with experiments several conclusions can be drawn. **First**, model reproduces very well experimentally observed D release and uptake in W after atomic, plasma and gas exposure in a wide temperature and ion flux ranges using fixed set of trapping parameters. **Second**, it was found that the rate of decoration of radiation-induced defects depends on the penetrated ion flux, incident energy of deuterium, defect density and temperature. **Third**, by comparing of calculations by DFT and ‘adsorption model’ it was proved that the mechanism of hydrogen isotope trapping in a vacancy cluster is similar to a chemisorption on a surface. **Fourth**, the surface barrier of deuterium to be chemisorbed on a clean W surface was found to be less than 1 eV and kinetics of deuterium release is limited by de-trapping from defects rather than to be limited by surface effects. **Fifth**, it was shown that MD model can be used in the case of ion energy lower than 1 eV. Otherwise, the data calculated by TRIM code should be used to achieve a good agreement with experimental D depth profile and TDS. **And sixth**, Fraunfelder’s solubility and diffusivity values [7] derived from permeation experiments in the temperature range of 1000-2000 K are in excellent agreement with present values derived from measurements of the trapped deuterium concentration in the temperature range of 700-900 K that lends credence to the present model. The developed model can be used to any system of H in a metal under both normal and extreme conditions (high ion flux, high hydrogen pressure, elevated temperatures,

neutron irradiation, etc.). **Finally**, binding energies of deuterium with different types of defects in W were defined and presented on Fig. 1.

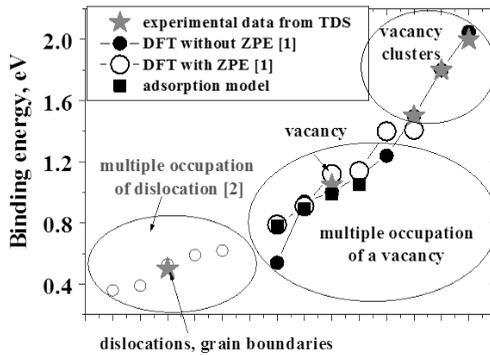


Fig. 1. Fine spectrum of H binding energy in polycrystalline W according to DFT calculations without and with zero-point-energy (ZPE) [1,2] and according to ‘adsorption model’ in comparison with the rate equation modelling of experimental TDS data in assumption of single binding energy of deuterium with each defect.

1. D.F. Johnson and E.A. Carter, *J. Mater. Res.*, 25 (2) (2010).
2. D. Terentyev, private communication.
3. O.V. Ogorodnikova and S. Markelj, in preparation.
4. Ogorodnikova O.V, Roth J., Mayer M.. *J. Nucl. Mater.* 313-316 (2003) 469-47.
5. O.V. Ogorodnikova, J. Roth and M. Mayer, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 034902.
6. V. Alimov et al., *JNM* 417 (2011) 572
7. R. Frauenfelder, *J. Vac. Sci. Technol.* 6, 388 (1969)

**ГРАФИТИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗА ПРИ ВЫСОКОДОЗНОЙ
ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКЕ**
**GRAPHITISATION OF DIAMOND SURFACE AT HIGH-DOSE ION
BOMBARDMENT**

Н.Н. Андрианова^{1,2}, А.М. Борисов^{1,2}, В.А. Казаков^{2,3}, Е.С. Машкова¹,
Ю.Н. Пальянов⁴, В.П. Попов⁵, Е.А. Питиримова⁶, Р.Н. Ризаханов²,
С.К. Сигалаев²

N.N. Andrianova^{1,2}, A.M. Borisov^{1,2}, V.A. Kazakov^{2,3}, E.S. Mashkova¹,
Yu. N. Palyanov⁴, V.P. Popov⁵, E.A. Pitirimova⁶, R.N. Rizakhanov^{2,3}, S.K. Sigalaeв^{2,3}

*¹Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына
МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия, E-mail: es_mashkova@mail.ru*

*²МАТИ-российский государственный технологический университет
имени К.Э.Циолковского, 121552 Москва, Россия*

*³ГНЦ - ФГУП «Исследовательский центр имени М.В. Келдыша», 125438 Москва,
Россия*

⁴Институт геологии и минералогии им.В.С. Соболева, 630090 Новосибирск, Россия

⁵Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова, 630090 Новосибирск, Россия

*⁶Физический факультет ННГУ имени Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород,
Россия*

The results of experimental study of face (111) diamond modification under high-dose 30 keV energy Ar⁺ irradiation are presented. It has been found that ion irradiation at target temperature 400°C results to the appearance of graphite-like layer of manifested in the Raman spectra as weak band with maximum, similar to typical the G-peak for Raman shift ~ 1600 cm⁻¹ and diamond narrow peak intensity at 1332 cm⁻¹ is reduced in the order.

Графитизация алмазных материалов представляет значительный интерес для создания приборов со структурами алмаз-графит[1]. В настоящей работе приводятся результаты экспериментального исследования высокодозной ионно-лучевой модификации монокристаллического синтетического алмаза при повышенных температурах. Облучение грани (111) синтетического алмаза 1b проводили ионами аргона энергии 30 кэВ по нормали к поверхности на установке масс-монохроматор НИИЯФ МГУ [2] по методике, аналогично используемой в [3,4]. Плотность ионного тока составляла ~ 0.3 мА/см² при поперечном сечении пучка 0.3 см², флюенс облучения

$\sim 10^{19}$ ион/см², с медленным подъемом температуры мишени от комнатной до 400°C. Исследования модифицирования поверхности проводили методом спектрометрии резерфордского обратного рассеяния (РОР) в геометрии каналирования, путем анализа спектров комбинационного рассеяния (КР) с использованием рамановского спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000, методом дифракции быстрых отраженных электронов, при помощи АСМ с использованием в полуконтактном режиме атомно-силового микроскопа Veeco Demension V, а также путем измерения слоевого сопротивления при помощи установки Nanometrics HL5500.

Сравнение спектров РОР для облученной и необлученной граней алмаза в геометрии осевого каналирования <111> показывает, что в обоих случаях каналирование вызывает уменьшение выхода РОР от нижележащих слоев углерода более чем в 3 раза, рис.1. Облучение ионами аргона приводит к более широкому поверхностному пику углерода и пику, обусловленному имплантированным аргоном.

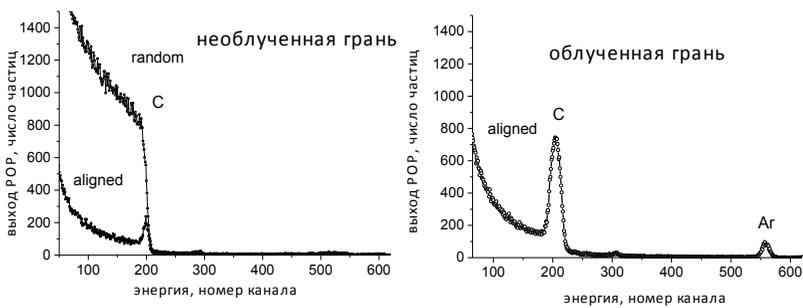


Рис.1. Спектры РОР ионов He^+ энергии 2 МэВ для необлученной и облученной граней (111) алмаза

Ширина последнего соответствует расчетному проективному пробегу (~ 30 нм) ионов аргона в углероде с атомной плотностью алмаза. Профиль аргона, а также уширенный поверхностный пик углерода для облученной грани алмаза говорят об отсутствии каналирования в поверхностном слое кристалла, о его кардинальных структурных изменениях. Такими структурными изменениями может быть не только аморфизация поверхностного слоя, происходящая при ионной имплантации алмаза при комнатной температуре [5-7], но также и процессы формирования графитовой фазы, и подтверждаемые низким удельным электрическим сопротивлением поверхностного слоя облученного образца. Слоеое сопротивление составляет ~ 500 Ом/квадрат и в

предположении толщины слоя 30 нм (проективный пробег ионов аргона) соответствует характерному удельному сопротивлению углеграфитовых материалов. Процесс формирования графитовой фазы подтверждается также дифракционной картиной, которая содержит два размытых кольца, характерных для двумерного упорядочения углерода в стеклоуглеродах [8].

Образование проводящего слоя проявляется и на КР-спектрах в виде широкой полосы с максимумом, близким к положению характерного для графитов G-пика с рамановским смещением $\Delta k = 1580 \text{ см}^{-1}$ [9], при этом интенсивность узкого КР-пика алмаза при $\Delta k = 1332 \text{ см}^{-1}$ уменьшается на порядок, а его полуширина практически не изменяется, рис.2. Такие изменения в КР-спектрах наблюдали при возбуждении как при $\lambda = 488 \text{ нм}$, так и при $\lambda = 244 \text{ нм}$. В последнем случае интенсивность G-полосы относительно интенсивности КР-пика алмаза выше.

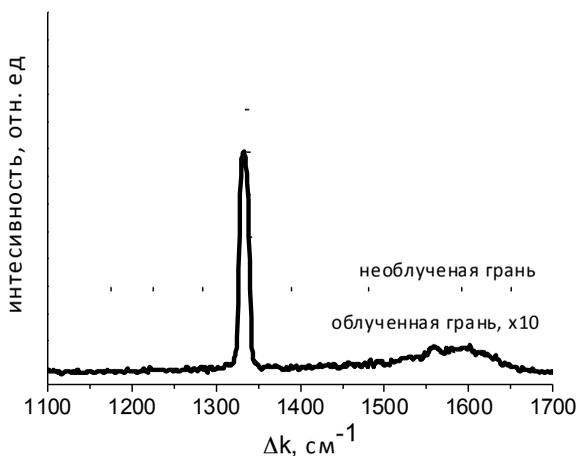


Рис.2. КР-спектры необлученной облученной ионами аргона энергии 30 кэВ граней алмаза, измеренные при возбуждении $\lambda = 244 \text{ нм}$.

Практически важным является вопрос о степени упорядочения sp^2 -углерода в сформированном при повышенной температуре изменённом поверхностном слое алмаза. Высокодозовое облучение углеродных материалов с sp^2 гибридизацией атомов углерода приводит в рассматриваемых условиях ионного облучения к сильному, вплоть до аморфизации разупорядочению структуры при температурах облучения, меньших T_a и динамическому отжигу радиационных нарушений при $T > T_a$ со значением T_a от 120

до 200°C, зависящим от типа углеродного материала. Это явление приводит к характерному ступенчатому скачку при $T = T_a$ на температурной зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии $\gamma(T)$, связанному с увеличением длины свободного пробега электронов при переходе от разупорядоченной структуры материала при $T < T_a$ к нано- или поликристаллической структуре при $T > T_a$ [8].

Если предположить трехмерное упорядочение графита в исследованном поверхностном слое, изменённым ионным облучением при температуре 400°C, то можно было ожидать появления характерного скачка на температурной зависимости $\gamma(T)$. Однако в эксперименте наблюдали лишь монотонный рост γ с температурой. Аналогичное монотонное возрастание для углеродных материалов наблюдали для аморфного углеродного волокна на основе вискозы и связывали с процессом графитизации поверхностного слоя волокна при повышенных температурах ионного облучения [10]. Таким образом, можно предположить следующую зависимость высокодозной ионно-лучевой модификации поверхности алмаза от температуры. Облучение алмаза при комнатной температуре приводит к аморфизации поверхностного слоя. При повышении температуры происходит частичное упорядочение sp^2 -углерода, т.е. наблюдается образование слоя турбостратного графита, с возрастающей степенью графитизации.

- [1] V.P. Popov, L.N. Safronov, O.V. Naumova, D.V. Nikolaev, I.N. Kupriyanov, Yu.N. Palyanov, Nucl.Instr. and Meth. in Phys.Res. 282 (2012) 100.
- [2] E.S. Mashkova, V.A. Molchanov, Medium-energy ion reflection from solids. North-Holland, Amsterdam. 1985.
- [3] N.N. Andrianova, A.M. Borisov, E.S. Mashkova, Yu.S. Virgiliev, Nucl.Instrum.Methods in Phys.Res. B. 315 (2013) 240.
- [4] Н.Н. Андрианова, А.М. Борисов, В.А. Казаков, Е.С. Машкова, Р.Н. Ризаханов, С.К. Сигалаев, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015, № 3, С. 28.
- [5] S. Rubanov, A. Suvorova, Diam. Relat. Mater. 20 (2011) 1160.
- [6] А.И. Герасимов, Е.И. Зорин, П.В. Павлов, Д.И. Тетельбаум, в сб.: Физические основы ионно-лучевого легирования. Горький. Горьковский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, ГИФТИ, 1972. С. 116.
- [7] N.A. Kiselev, J.L. Huthison, V.V. Roddatis, A.N. Stepanova, L.L. Aksenova, E.V. Rakova, E.S. Mashkova, V.A. Molchanov, E.I. Givargizov // Micron. 36 (2005) P.81.
- [8] А.М. Борисов, Ю.С. Виргильев, Е.С. Машкова, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2008. № 1. С.58
- [9] П. Харрис, Углеродные нанотрубы и их родственные структуры. Новые материалы XXI века. М.: Техносфера, 2003.
- [10] Н.Н. Андрианова, Н.Ю. Бейлина, А.М. Борисов, Е.С. Машкова, Д.Н. Черненко, Н.М. Черненко, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. №3. С. 15.

**ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ПОКРЫТИЙ
(Ti, Hf, Zr, V, Nb)N**

**INFLUENCE OF ION IRRADIATION ON STRUCTURE OF HIGH-ENTROPY
COATINGS (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N**

С.В. Константинов¹, Ф.Ф. Комаров¹, А.Д. Погребняк²
S.V. Konstantinov¹, F.F. Komarov¹, A.D. Pogrebnyak²

¹ НИУ «НИИ прикладных физических проблем им. А.Н.Севченко» БГУ, Республика Беларусь, г. Минск, 8(017)2124833, e-mail: тутайл3000@tut.by
² Сумский государственный университет, Украина, г. Сумы

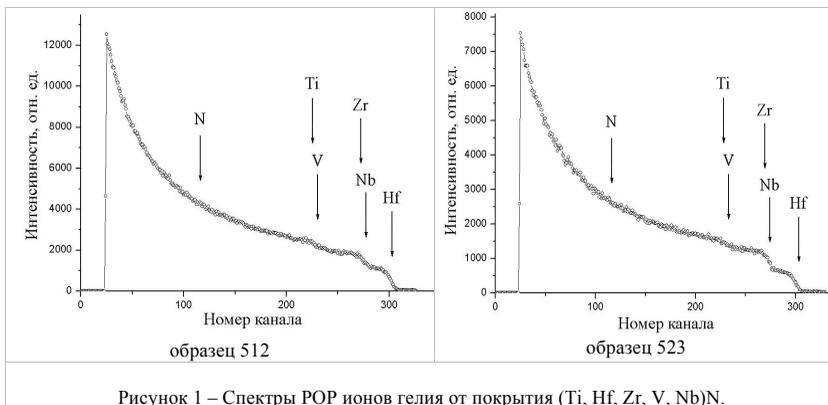
Effects of high fluence ion irradiation of nanostructured coatings based on a high-entropy (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N compound have been studied. The irradiations were carried out by He⁺ ions with an energy of 500 keV and fluences of $5 \cdot 10^{16}$ - $3 \cdot 10^{17}$ ions/cm². Changes in elemental and phase compositions as well as in structure were investigated. No significant changes have been found in the coatings after ion irradiation, except grain refinement to a size of less than 10 nm. Summarizing results of this study, it can be noted, that the nanostructured high-entropy coatings (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N are rather radiation tolerant and can be used as a material of nuclear reactors.

Высокоэнтропийные нитридные системы, такие как (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N представляют большой интерес ввиду своих уникальных свойств [1-5]. В случае покрытий это способствует улучшению эксплуатационных свойств таких как твёрдость, износостойкость, коррозионная стойкость, жаростойкость и жаропрочность. Высокая энтропия достигается созданием многокомпонентного неупорядоченного твёрдого раствора как единственной фазы покрытия, формируемого вакуумным методом нанесения. Низкая температура процесса осаждения материала на подложку способствует высокой скорости зародышеобразования и низкой скорости роста зародышей покрытия. Указанное свойство дополнительно способствует повышению энтропии формируемой системы и созданию ультрамелкодисперсной структуры – нанокристаллической плёнки. Целью данной работы было изучение радиационной стойкости высокоэнтропийных наноструктурированных покрытий (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N при облучении ионами He⁺.

Покрытия (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N, были нанесены методом сепарируемого вакуумно-дугового осаждения с различным потенциалом смещения на подложке U_b и при различном парциальном давлении азота P в вакуумной камере. Образцы подвергались облучению ионами гелия с энергиями 500 кэВ и флюенсами от 5×10^{16} до 3×10^{17} ион/см⁻²

на ускорителе AN 2500 фирмы «High Voltage Engineering Europe B.V.». Последующий термический отжиг покрытий проводился при температура 500 °С в течении 15 минут. Данные операции выполнялись с целью смоделировать влияние среды в ядерном реакторе, где конструкционные материалы подвергаются ионизирующему облучению, облучению быстрыми и тепловыми нейтронами [6]. Состав облучённых покрытий изучался методом резерфордского обратного рассеяния (POP) ионов гелия с энергией 1,5 МэВ, разрешение детектора 15 кэВ. Структура исследовалась методами рентгеноструктурного фазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Методом POP (рисунок 1) установлено однородное распределения элементов по толщине покрытия. Наличие вредных примесей, таких как кислород, сера, фосфор не обнаружено, что свидетельствует о высоком качестве полученных плёнок покрытий. Установлено наличие азота в составе покрытий на уровне 50 ат. %, следовательно, формируется стехиометрический нитрид типа TiN и чистая металлическая фаза отсутствует [7, 8]. Кроме того, отсутствие в покрытиях углерода, кислорода, бора и прочих примесей, способных образовывать фазы внедрения в металлах свидетельствует о том, что 90-95 % октаэдрических пор кристаллической решётки занято атомами азота.



Как видно из рентгеновских дифрактограмм до облучения (рисунок 2а) в покрытиях присутствует одна фаза с гранцентрированной кубической кристаллической решёткой (ГЦК). Параметр решётки варьируется в диапазоне 0,4362-0,4435 нм в зависимости от элементного состава покрытий. Различные положения пиков на дифрактограммах объясняются различным периодом кристаллической решётки покрытий с различным элементным составом – атомы Hf, Nb, Zr увеличивают

параметр, атомы Ti, V – уменьшают. Уширение дифракционных максимумов свидетельствует о наноструктурированности покрытий. Рассчитанный по формуле Селякова-Шеррера [9] размер кристаллитов покрытий составил величину 20-50 нм.

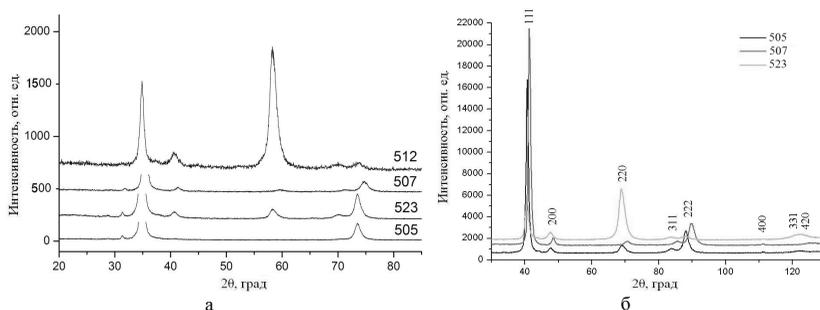


Рисунок 2 – Рентгеновские дифрактограммы от покрытий: (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N до облучения (а) и после облучения ионами He⁺ с энергией 500 кэВ, флюенс 2×10^{17} ион/см² (б).

Дифракционные картины после облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ и флюенсом 2×10^{17} ион/см² принципиально не изменяются (рисунок 2б). По-прежнему в покрытиях присутствует одна фаза – твёрдый раствор азота в металлической ГЦК решётке типа NaCl. При этом установлено, что облучение до флюенсов 1×10^{17} – 2×10^{17} ион/см² приводит к измельчению кристаллитов покрытий до размеров около 10 нм.

На рисунке 3 представлены фотографии покрытий, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

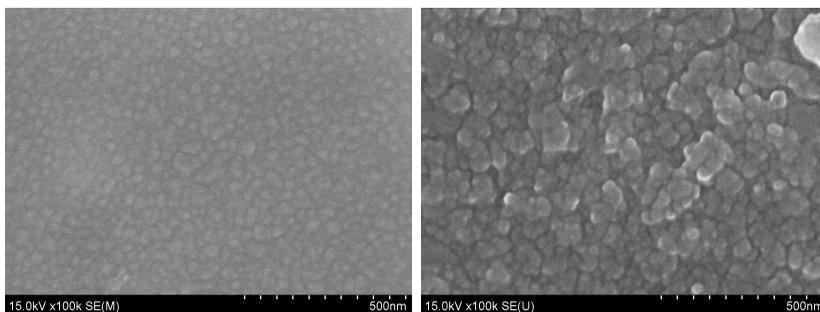


Рисунок 3 – Фотографии микроструктуры покрытий (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии. а – исходное покрытие, б – облучение He⁺, флюенс 3×10^{17} ион/см².

Анализ покрытий методом СЭМ не выявил крупных блистеров, следовательно, гелий не агломерируется в крупные пузыри, как это происходит при облучении ионами инертных газов микроструктурированных материалов [10]. Возможно, происходит накопление гелия в структуре покрытий после облучения на наноуровне, как это было показано в работе [11]. Высокая интегральная протяженность границ зерен в наноструктурированном материале покрытия способствует активной рекомбинации радиационных дефектов.

Выводы. Высокая энтропия системы (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N стабилизирует формирование однофазной системы в виде неупорядоченного твёрдого раствора и предотвращает формирование интерметаллических соединений в процессе кристаллизации покрытия. Покрытия имеют наноструктуру с размером кристаллитов 20-50 нм. Установлено, что облучение покрытий (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N ионами гелия с энергией 500 кэВ не приводит к заметным изменениям структуры до флюенсов 2×10^{17} – 3×10^{17} ион/см². Также установлено отсутствие блистиринга покрытий при всех исследованных флюенсах облучения. При облучении с флюенсами свыше 3×10^{17} ион/см² происходит флекинг (отшелушивание) плёнки покрытия до глубины залегания максимума радиационно-индуцированных дефектов. Установленная высокая радиационная стойкость высокоэнтропийных покрытий обусловлена эффективными механизмами рекомбинации точечных радиационно-индуцированных дефектов в наноструктурных покрытиях, в первую очередь на границах кристаллитов. Данные покрытия являются перспективными в качестве радиационно-стойких на оболочках ТВЭЛов ядерных реакторов.

1. R. Krause-Rechberg, A.D. Pogrebnjak, V.N Borisyuk, M.V. Kaverin, A.G. Ponomarev, M.A. Belokur, K. Yoshi, Y. Takeda, V.M. Beresnev, O.V. Sobol' // *The Physics of Metals and Metallography*. 114 № 8, 672 (2013).
2. S.-Ch. Liang, Z.-Ch. Chang, D.-Ch. Tsai, Y.-Ch. Lin, H.-Sh. Sung, M.-J. Deng, F.-Sh. Shieu // *Applied Surface Science*. 257, 7709 (2011).
3. J.-W. Yeh, Y.-L. Chen, S.-J. Lin, and S.-K. Chen // *Materials Science Forum*, vol. 560, pp. 1–9, 2007.
4. S.-Y. Lin, S.-Y. Chang, Y.-C. Huang, F.-S. Shieu, and J.-W. Yeh // *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 24, pp. 5096–5102, 2012.
5. A. Li and X. Zhang // *Acta Metallurgica Sinica*, vol. 22, no. 3, pp. 219–224, 2009.
6. Комаров Ф.Ф., Комаров А.Ф., Пилько В.В., Пилько В.В. // *Инженерно-физический журнал*. 2013. Том 86. № 6. С. 1393-1396.
7. Komarov F.F., Konstantinov S.V., Pogrebnjak A.D., Pilko V.V., Kozak C., Opielak M. // *Acta Physica Polonica A*. 2014. Vol. 20. P. 109-113.
8. Komarov F.F., Konstantinov S.V., Pilko V.V. // *Journal of Friction and Wear*. 2014. Vol. 35. № 3. P. 215-223.
9. Русаков А.А. Рентгенография металлов – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.
10. Komarov F.F. *Ion Beam Modification of Metals* – New York: Gordon and Breach, 1992. – 249 p.
11. Hong M., Ren F., Zhang H., Xiao X., Yang B., Tian C., Fu D., Wang Y., Jiang C. // *Applied Physics Letters*. 2012. Vol. 101. P. 153117 – 153117-5.

ALLOYING AND NITRIDING STEELS BY COMPRESSION PLASMA FLOWS TREATMENT

N.N. Cherenda¹, V.V. Uglov¹, A.K. Kuleshov¹, V.M. Astashynski², A.M. Kuzmitski²

¹*Belarusian State University, Nezavizimosti ave., 4, Minsk 220030, Belarus, e-mail: cherenda@bsu.by;*

²*A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Sciences of Belarus, P. Brovki Str., 15, Minsk 220072, Belarus*

Mixing of a “coating/substrate” system by ion, electron, plasma and laser beams allows alloying the substrate material with the coating elements. This process is of special interest in investigating nonequilibrium phase diagrams or in producing nonequilibrium, immiscible and metastable compounds the existence of which in equilibrium phase diagrams is forbidden. In contrast to well-known ion-beam mixing based on energy transfer in atomic elastic collisions or on diffusion in thermal spikes, mixing with high energy fluxes can provide formation of deeper alloyed layers with the thickness of 0.1 - 100 μm . This effect is explained by the action of an other mechanism including melting of the coating and substrate surface layers, convection mixing in the melt and subsequent crystallization under high cooling speed. The use of such a technique for steel treatment leads to formation of surface layers with improved properties. Treatment by plasma flows generated by a gas discharge allows incorporating additional atoms of a plasma-forming gas, thus expanding the number of compounds to be synthesized in the surface layer.

Earlier conducted investigations showed that compression plasma flows (CPF) generated in a gas-discharge magneto-plasma compressor could be effectively used for alloying the steel surface layer [1] as well as for metals nitriding [2]. Element and phase composition can be controlled by plasma treatment parameters of (e.g. energy absorbed by the surface layer). Investigation of the pulses number influence on the element and phase composition of the surface steel layer and its mechanical properties after CPF treatment was the main aim of this work. Ti and Nb atoms were chosen for plain carbon steel alloying in the experiments. These elements are already used for steel alloying [3]. At the same time the melting temperature of these elements ($T_m^{\text{Ti}}=1671\text{ }^\circ\text{C}$, $T_m^{\text{Nb}}=2477\text{ }^\circ\text{C}$.) is substantially different which can be crucial for uniform distribution of the alloying element in the melt existing for a short time ($\sim 100\text{ }\mu\text{s}$) for this type of alloying technique.

The samples used were made of carbon steel 3 (0.2% C, 0.2% Si, 0.5% Mn, in wt.%, Fe - balance) and instrumental steel U9 (0.9% C, 0.25% Cu, 0.25% Ni, 0.2% Si, 0.2% Mn, 0.2%

Cr in wt.%, Fe - balance). The titanium coating on steel 3 samples and niobium coating on steel U9 samples were formed using cathodic arc vapour deposition with the following process parameters: the arc current was 100 A for titanium, 190 A for niobium, the bias voltage was -120 V, the deposition time was 10 min (the corresponding coating thickness $\sim 2.5 \mu\text{m}$).

CPF were obtained using a gas-discharge magneto-plasma compressor of compact geometry powered with the capacitive storage of 1200 mF and operating at the initial voltage of 4 kV. Nitrogen was used as a plasma forming gas. The pressure of the plasma forming gas was 400 Pa during the discharge. The discharge duration amounted to $\sim 100 \mu\text{s}$. The treatment of the formed Ti/steel and Nb/steel systems was carried out by one, three and six pulses (n) of compression plasma flows. The time interval between pulses was 5 s. The heat flux absorbed by the surface layer (registered by calorimetric measurements) was $\sim 13 \text{ J/cm}^2$ per pulse.

Structure, element and phase composition of the surface layer were characterized by the X-ray diffraction analysis (XRD), Auger electron spectroscopy (AES), scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray microanalysis (EDX). Vickers microhardness and tribological tests were carried out.

The element composition analysis showed that the growth of pulses the number led to the decrease of the Ti concentration in the bulk of the mixed layer (Fig. 1). The corresponding concentration for $n=1$, $n=3$, $n=6$ amounted to 12 at. %, 9 at. % and 7 at. %, respectively. These data are in good agreement with the results of the EDX analysis. Similar regularity was found for Nb/steel samples. The reason for such behaviour can be erosion of the surface during plasma impact. According to the measurements of Ti/steel samples weight the mass loss was $\sim 1 \text{ mg/cm}^2$ per pulse. Erosion resulted in the removal of the coating surface layer during CPF impact ($n=1$) or in the removal of the surface layer containing the alloying element ($n>1$), thus diminishing the alloying element volume that could be redistributed in the melted layer.

AES spectra also contained carbon, nitrogen and oxygen peaks that appeared due to diffusion of vacuum chamber residual atmosphere elements into samples during treatment. The maximum nitrogen concentration in the surface layer was about 35-37 at. % and it was almost constant for all treated samples. The distribution of titanium was not uniform in the surface layer. The Ti distribution had a surface segregation peak (just in the layer containing light impurities). The underlying layer lacked titanium. This effect was also observed in the previous investigations [1].

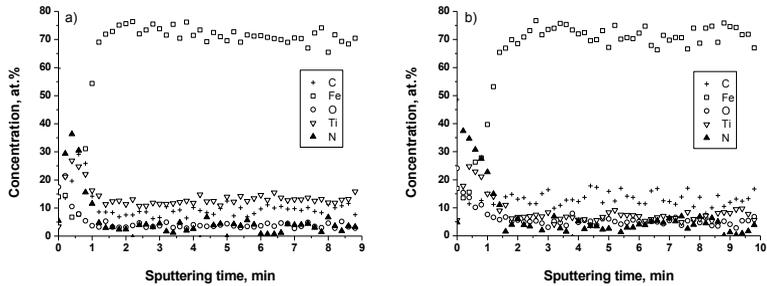


Fig. 1 AES elements depth profiles of the Ti/steel samples treated by CPF with $n=1$ (a) and $n=6$ (b).

Surface segregation of the alloying element took place due to the interaction between the surface atoms and the residual gases of the vacuum chamber. The formation of TiN having high crystallization temperature can occur at the surface of the melt. Further growth of the surface nitride layer during or after crystallization resulted in upward diffusion of the alloying element from the bulk and diffusion of nitrogen from residual atmosphere. The latter effect can explain formation of the titanium depleted subsurface layer.

The change of the alloying element concentration in the surface layer influences its phase composition (Fig. 2). CPF treatment with $n=1$ resulted in the formation of Fe_2Ti phase and TiN phase with (200) preferred orientation. The XRD analysis showed a shift of α -Fe diffraction lines to smaller angles with the growth of the titanium concentration. A possible reason for this effect is the formation of a supersaturated α -Fe(Ti, C) solid solution where Ti atoms substitute Fe atoms in the bcc lattice. Ti solubility in α -Fe does not exceed 2.9 at.% even at 773 K in equilibrium conditions. Increase of the pulses number ($n=3$) resulted in the decrease of the Ti concentration thus leading to diminishing Fe_2Ti diffraction lines intensity. After CPF treatment with $n=6$, α -Fe(Ti, C) diffraction lines and (200)TiN line of weak intensity are seen only in the diffraction pattern. Similar regularities were found in the Nb/steel system after CPF treatment.

SEM investigations showed more homogeneous distribution of alloying elements (Ti, Nb) when the number of CPF pulses increased. Convective mass transfer time growth was the main reason for this effect. With the growth in the pulses number, the process of convective motion in the liquid is repeated, thus leading to increase in the total duration of convective motion.

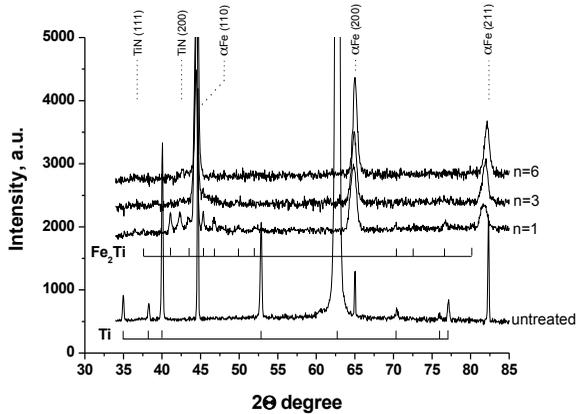


Fig. 2 XRD patterns of untreated Ti/Steel sample and samples treated by CPF with different number of pulses.

The change of phase composition and quenching effects resulted in 2-2,5 times microhardness increase and 2-3 times friction coefficient decrease.

One can see that treatment of a “coating/steel” system by compression plasma flows generated in nitrogen atmosphere allows alloy the steel surface layer with the coating element and nitrogenizing it simultaneously. The variation of the pulses number results in the formation of a range of phases in the steel surface layer, improving its mechanical properties. Such an approach allows modifying mechanical, corrosion, magnetic and other properties of the steel surface layer by an appropriate choice of alloying elements and gas discharge atmosphere.

This work was supported by the grant #3226/GF4 of Ministry of Education and Science of Kazakhstan

1. N. N. Cherenda, V.V. Uglov, M.G. Poluyanova, V.M. Astashynski, A.M. Kuzmitski, A.D. Pogrebnjak, B. Stritzker. *Plasma Processes and Polymers*. 6 (2009) S178.
2. N.N. Cherenda, V. I. Shimanskii, V. V. Uglov, V. M. Astashinskii, and V. A. Ukhov. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 6(2) (2012) 319.
3. E.V. Pereloma, A.G. Kostryzhev, A. AlShahrani, C. Zhu, J.M. Cairney, C.R. Killmoree and S.P. Ringer. *Scripta Materialia*. 75 (2014) 74

NEGATIVE-ION PRODUCTION ON THE SURFACE OF DIAMOND MATERIALS IN LOW PRESSURE HYDROGEN PLASMAS

D. Kogut^{1*}, K. Achkasov^{1,2}, J.M. Layet¹, A. Simonin², A. Gicquel³, J.Achard³ and G. Cartry¹

¹*Aix-Marseille Université, CNRS, PIIM, UMR 7345, 13013 Marseille, France*

²*CEA Cadarache, IRFM, 13108 Saint-Paul-lez-Durance, France*

³*Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM), Université Paris 13,
Sorbonne Paris Cité, CNRS, 93430 Villetaneuse, France*

*Contact e-mail: dmitry.kogut@univ-amu.fr

This work presents studies of the negative-ion production on diamond surfaces in low pressure H₂/D₂ plasmas. The aim is to enable the development of cesium-free negative-ion sources, which would be valuable for many applications, particularly for neutral beam injectors of future nuclear fusion reactors.

It has been showed that HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) is a good negative-ion surface-production enhancer material when exposed to a low pressure hydrogen plasma [1]. Furthermore, this material could be easily cleaved, allowing for a repeated use of new fresh samples with identical properties to the previous ones. Thus, it was decided to use HOPG as a reference material in the present studies.

Measurements are performed in the diffusion chamber of a helicon reactor [2]. The reactor consists of an upper cylindrical source chamber (360 mm long and 150 mm diameter) and a lower spherical diffusion chamber (radius 100 mm). The plasma is initiated by a Huttinger PFG 1600 RF (13.56 MHz) generator connected to a helicon antenna surrounding a pyrex tube (150 mm diameter, 200 mm length) installed in the source chamber.

The sample is placed in the diffusion chamber at 37 mm away from a Hiden EQP 300 mass spectrometer such that the center of the sample lies on the axis of the spectrometer. The sample is mechanically clamped on a rectangular molybdenum substrate holder.

The measurements are taken at low hydrogen or deuterium gas pressure (0.2-2.0 Pa), and at low-injected power (20-100W) to limit RF fluctuations of the plasma potential that could complicate experiment interpretation. The plasma parameters are measured by a Langmuir probe. Negative ions formed on the negatively biased HOPG surface (at the V_s potential) upon positive ion bombardment are accelerated by the sheath toward the plasma (at the V_p potential). Under the low pressure conditions considered here, most negative ions cross the plasma without any collision and reach the mass spectrometer where they are detected according to their energy. The measurement gives the Negative-Ion Energy Distribution Function (NIEDF). Figure 1 represents a sketch of the measurement principle.

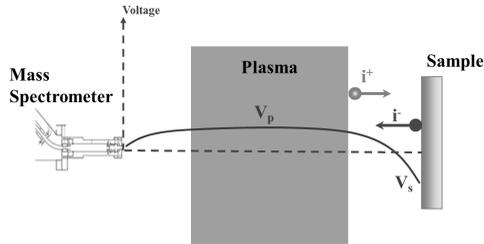


Figure 1. Scheme of the measurements: i^+ stands for positive-ions, i^- for negative-ions, V_p is the plasma potential, V_s is the surface bias.

Figure 2 presents several NIEDFs measured by the mass spectrometer (2 Pa D_2 , 20W, $V_p = 18V$), while the surface is biased at different V_s . It can be observed that most of the negative ions are formed on the surface with a non-zero initial energy. Increase of the surface bias leads to increase both of the primary peak and of the high energy tail of the distribution.

The shape of the measured NIEDFs depends both on the surface production mechanism and on the ion transport in the plasma and in the mass spectrometer.

The first mechanism of the negative-ion surface production is the backscattering of a positive ion as a negative ion. The maximum energy of such negative ion in the plasma is determined by the impinging positive ion's energy acquired by acceleration in the sheath, which is consistent with the high energy tail evolution with V_s in Figure 2. It should be noted that under given experimental conditions the dominant ion species in plasma is D_3^+ , therefore the energy of impact per deuteron is $e(V_p - V_s)/3$.

The second mechanism is the sputtering of an adsorbed hydrogen atom by an incoming positive ion. At high surface temperatures this mechanism is largely reduced due to the lack of the adsorbed species.

A model has been developed previously [2,3] in which NIEDFs are computed using SRIM calculation for the hydrogen particles either sputtered or backscattered from the carbon surface upon positive-ion bombardment. This output is further convoluted with the ion transmission function between the sample and the mass spectrometer. The ion transmission in

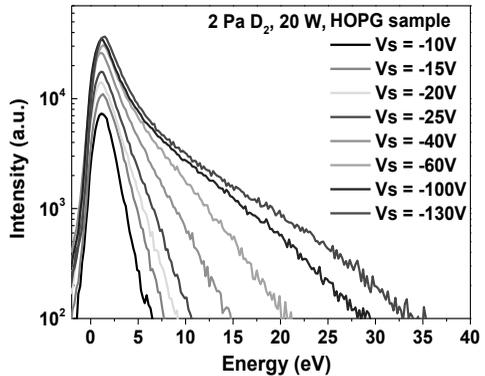


Figure 2. Experimental NIEDFs measured on HOPG for different values of the surface bias V_s

plasma is calculated under assumption of the uniform V_p distribution and the plain sheath in front of the sample and of the mass spectrometer. The modelling results agree well with the measured NIEDFs, see Figure 3 (red and black curves).

The calculations show that negative ions are produced from the central region of the sample under the chosen experimental condition and the surrounding surfaces do not contribute to the total yield of negative ions. The shapes of the measured energy distribution functions are mainly determined by the proportion of sputtered and backscattered negative ions detected. Furthermore, the model shows that the measured NIEDFs (black curve in Figure 3) are very different from the distribution functions of the particles emitted by the surface (SRIM results, blue curve). This difference is due to the low acceptance angle of the mass spectrometer which restricts the measurement to particles emitted at low-energy and/or low-angle. Due to this, most of the negative ions emitted by the surface (~80%) are not measured experimentally (Figure 3).

The model has been modified to take into account the sample tilt with respect to the mass spectrometer. Based on this model, we propose a reconstruction method of the experimental angular distribution function of the negative ions created at the sample surface. The algorithm is purely geometrical and does not depend on the negative-ion surface production mechanism, so it can be applied to any type of material or negative ions.

The experimental and modeling methods, presented above, allow us to study the variety of the carbon materials, with a special emphasis on diamond films. Diamond is a promising candidate for the high rate negative-ion production in H_2/D_2 plasmas since it shows a high electron emission yield owing to its negative electron affinity and wide energy bandgap [4].

We studied the negative-ion production for different types of diamond films deposited by the chemical vapour deposition (CVD) technique: intrinsic and boron-doped polycrystalline,

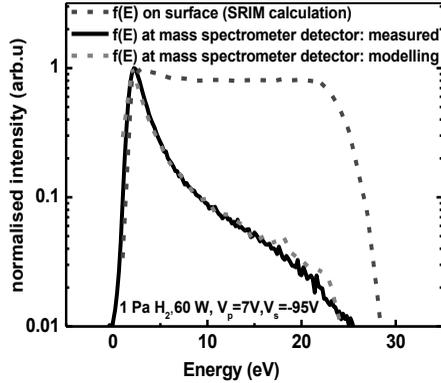


Figure 3. NIEDF measured at mass spectrometer detector (solid black) vs. modelled (red dashed) based on the initial distribution of particles leaving the surface calculated with SRIM (blue dashed)

single crystal and nanodiamond films. The relative yields of surface produced D^+ ions were measured versus positive-ion energy and surface temperature (Figure 4). With increasing temperature, the yield of negative ions on HOPG surface decreases due to a reduction of adsorbed hydrogen and recovery of the original graphitic arrangement (sp^2 phases) [5]. Surprisingly, the negative-ion yield on intrinsic and boron-doped surfaces of the microcrystalline diamond (MCD) exhibits a maximum at 400–600°C. Yield variations with temperature are almost independent of the positive ion energy for these two surfaces. At low energy (useful in plasma devices due to lower erosion), the measured yield on a BDD surface at 400°C is about 5 times higher than that on an HOPG surface at room temperature.

Raman spectroscopy reveals that sp^2 phases, produced by the plasma bombardment on MCD surface, disappear with the temperature rise [5]. Defects/non diamond phases are annealed and etched out by positive ions bombardment at high temperature. Then, the diamond layer probably recovers its electron-emission properties leading to an enhancement of the electron capture by hydrogen species. At temperature higher than 400°C, the hydrogen coverage on diamond decreases too much and negative-ion yield consequently decreases.

Raman spectroscopy reveals that sp^2 phases, produced by the plasma bombardment on MCD surface, disappear with the temperature rise [5]. Defects/non diamond phases are annealed and etched out by positive ions bombardment at high temperature. Then, the diamond layer probably recovers its electron-emission properties leading to an enhancement of the electron capture by hydrogen species. At temperature higher than 400°C, the hydrogen coverage on diamond decreases too much and negative-ion yield consequently decreases.

1. L. Schiesko, M. Carrere, G. Cartry and J.M. Layet, *Plasma Sources Sci. Technol.* 17 (2008) 035023.
2. A. Ahmad, J. Dubois, T. Pasquet, M. Carrere, J.M. Layet, J.B. Faure, G. Cartry, P. Kumar, T. Minea, S. Mochalsky and A. Simonin, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 22 (2013) 025006.
3. G. Cartry, L. Schiesko, C. Hopf, A. Ahmad, M Carrere, J. M. Layet, P. Kumar and R. Engeln, *Phys. Plasmas* 19 (2012) 063503.
4. M. Belhaj, T. Tondou, V. Inguibert, P. Barroy, F. Silva and A. Gicquel, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 135303.
5. A. Ahmad, C. Pardanaud, M. Carrere, J.M. Layet, A. Gicquel, P. Kumar, D. Eon, C. Jaoul, R. Engeln and G. Cartry, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 (2014) 085201.

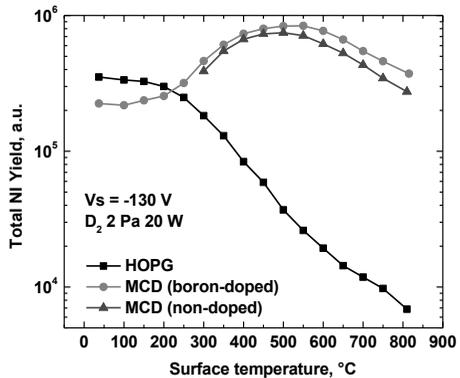


Figure 4. NI yields measured on HOPG and on MCD (doped and non-doped) as a function of the sample surface temperature

STUDY OF PLASMA INTERACTION WITH FUSION REACTOR MATERIALS AT THE LINEAR SIMULATOR WITH A BEAM-PLASMA DISCHARGE

K. Gutorov, I. Vizgalov, F. Podolyako and I. Sorokin

*National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute),
Moscow, Russia, e-mail: gutorov.k@gmail.com*

Linear simulators with electron beam driven generation of plasma have some advantages for plasma-surface interaction investigations. Key features of such installations are considered on the example of the PR-2 simulator [1] in Moscow. This plasma beam machine with a longitudinal magnetic field and the electron beam generated plasma has a total power of 50 kW in a steady state regime, which allows target loading with several megawatts per square meter and intensive hydrogen ion fluxes ($10^{22} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$). A set of diagnostic systems of the installation allows characterizing in details the processes in plasma: Langmuir and magnetic probes, ion composition and energy analysis, plasma emission spectrometry, gas composition spectrometry, IR camera. The PR-2 setup is presented in figure 1.



Fig.1. The PR-2 setup general appearance.

At least five plasma discharge regimes could be realized in this machine, depending on the gas feeding, electron gun and collector settings.

The first one (I) corresponds to the electron beam transport with a quasi-compensated space charge at a gas pressure less than 0.1 Pa (at the Ar feed-in). This regime is used for direct heating of materials with the primary electron beam or for high heat flux tests of materials with cyclic thermal loads up to 30 kW or 3 MW/cm².

High-voltage acceleration mode of the electron beam can be used to generate powerful x-ray radiation, for example, in experiments with polymerization of redeposited hydrocarbon films stimulated by hard plasma radiation. These experiments may be of interest in the study of capture and accumulation of hydrogen isotopes. Low-voltage regime of electron acceleration with programmable moderate heating can be used for thermal desorption spectroscopy investigations of the hydrogen isotopes release. Pulsed irradiation can be used to study electron induced desorption.

The second regime (II) is a diffusive beam-plasma discharge regime which starts with an increase of the working gas pressure. This regime is convenient for generation of radial ion fluxes and could be effectively used for wall conditioning or ion etching.

The beam-plasma discharge mode (III) starts at working gas (Ar) pressures above 0.16 Pa, when the partial stabilization of the radial drift at enhanced plasma density takes place. As a result, the plasma density increases by a factor of 2-3 relative to the mode II (up to $n_e \sim 10^{18} \text{ m}^{-3}$). The beam-plasma discharge is possible to reproduce the effects of high ion flux on structural materials, close to the expected values in the tokamak periphery. For such experiments the most accurate characterization of ion flow is required not only in the overall current and energy, but also energy distributions and component composition - it is necessary to know the ratio of fluxes of atomic and molecular hydrogen ions, the presence and the ratio of the charge fractions of impurity ions arising from the contact surface erosion.

The electron gun can operate also in the vacuum arc mode (IV) to achieve dense plasma without high-energy electronic component.

The beam-plasma discharge can be translated to self-oscillating mode (V) [2] due to the plasma-surface unstable interaction at the beam collector with the N-shaped current-voltage characteristics [3]. It is possible to obtain modes with high current in the discharge circuit or with high-voltage pulses generation at the collector. The first allows you to get a high density plasma with efficiency of energy deposition as in the helicon discharge, the second allows you to accelerate ions for high voltage implantation.

The PR-2 setup with a beam-plasma discharge allows for unique studies of the plasma-surface interaction due to the possibility to independently control such parameters as plasma flux, sample temperature, ion and electron energy, RF waves or high voltage pulses presence. Extensive diagnostic capabilities allow carrying out a wide range of research: thermal and plasma loads, thermal cycling, TDS analysis, sputtering, redeposition, instability arise, water leakage detection, plasma ion etching, films cleaning. But a major disadvantage is the low residual vacuum and use of diffusion pumps for chamber evacuating.

A new Plasma Beam Facility (PBF) for simulation tests was designed at the Plasma Physics Department of the NRNU MEPhI for assistance in testing plasma facing components at the Material Science Kazakhstan Tokamak (KTM) (fig.2). The KTM PBF was put into operation [4], it is a high vacuum installation with an oil-free pumping system. The bakeable vacuum system pumped with turbomolecular and sorption pumps to 10^{-6} Pa allows conducting experiments at low levels of impurities (less than 0.01 % of gas feeding).

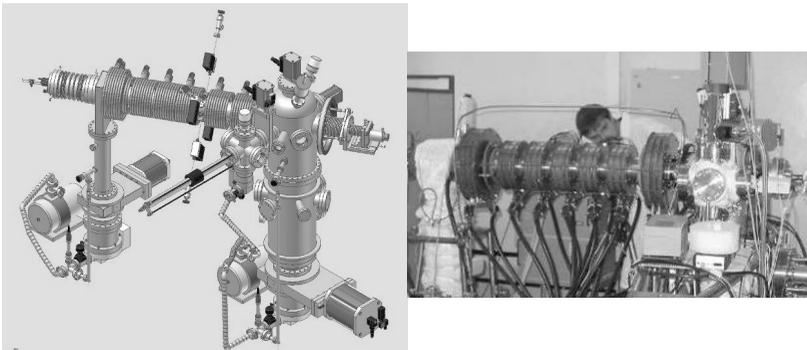


Fig.2. The KTM PBF: 3D model and general appearance.

Electron gun with an indirect heated tungsten cathode and a separate pumping system make it possible to generate an electron beam with current of 1 A at accelerating voltage up to 30 kV. This beam is transported by a longitudinal magnetic field of ~ 0.1 T with a variable configuration through the electron beam path. The target chamber is equipped with various diagnostics systems, including reciprocating Langmuir probes for plasma temperature and plasma density measurement and a spectrometer with 200-1100 nm wavelength range. The full installation length is 2 m. Electron beam fluxes up to 10 GW/m^2 (30 kW of beam power) with scanning system and ion fluxes up to $3 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ could be achieved in the beam-plasma

discharge. Compared to the PR-2, KTM PBF provides a cleaner environment for experiments and has potentially the same opportunities, if it is sufficiently equipped with diagnostic tools and sample insertion systems.

Additional possibilities for plasma-surface interaction control in the KTM PBF are available due to the electron beam scanning system. It consists of 3 electromagnetic coils positioned at 120° (or 4 coils with 90° spacing) embraced by a ferromagnetic yoke around the pipe joining the beam tract and the target chamber. Properly matched coils provide programmed electron beam scanning or its stationary displacement in the vicinity of the beam axis.

Currently the tokamak plasma facing elements based on liquid metals are intensively investigated. This is, primarily, the lithium capillary-porous systems, one of which is installed in the KTM. For studies of plasma interaction with the surface of the molten metal, it is proposed to create a new ultrahigh vacuum installation in the NRNU MEPHI. It should be a system similar to the KTM PBF, but with the vertical axis of the magnetic field and the horizontal receiving plate.

1. I.V. Vizgalov, G.S. Kirnev, V.A. Kumaev, D.V. Sarichev, Proc. 23 Conf. on Contr. Fusion and Plasma Physics, Kiev, II (1996) 835.
2. K.M. Gutorov, V.A. Kurnaev, and I.V. Vizgalov, Proc. 28 Conf. on Phenomena in Ionized Gases ICPIG, Prague (2007), 378.
3. K.M. Gutorov, I.V. Vizgalov, I.A. Sorokin, F.S. Podolyako, JETP Letters, 100 (11), (2015) 708-711.
4. V. Kurnaev, I. Vizgalov, K. Gutorov, T. Tulenbergenov, I. Sokolov, A. Kolodeshnikov, V. Ignashev, V. Zuev, I. Bogomolova, N. Klimov, J. Nucl. Mater., 01 (2015),
DOI:10.1016/j.jnucmat.2014.12.076

THE INTERFACE ROLE IN THE NANOSTRUCTURED FILMS BEHAVIOR UNDER ION IRRADIATION

R.A. Andrievski

*Department of Functional Inorganic Materials, Institute of Problems of Chemical Physics,
Russian Academy of Sciences, Semenov Prospect, 1, Chernogolovka, Moscow Region,
142432, Russia E-mail: ara@icp.ac.ru*

By now it is well known that nanostructures are tolerant to the irradiation with ion and neutron due to the many interfaces presence that can function as sinks for radiation defects [1, 2]. Especially revealing in this respect the results of experiments performed using a multi-layer film consisting of immiscible objects. Changing the thickness of individual layers and leaving unchanged the total thickness of the films, it is easy to trace the influence of the number of interfaces on the change of properties and structures under irradiation. As an example in Fig. 1 shows the influence of thickness of individual layers in multi-layer films of Cu/V to change the hardness and swelling after irradiation with He ions ($E = 50$ keV; fluence of $6 \times 10^{20} \text{ m}^{-2}$; $T = 20$ °C) [3].

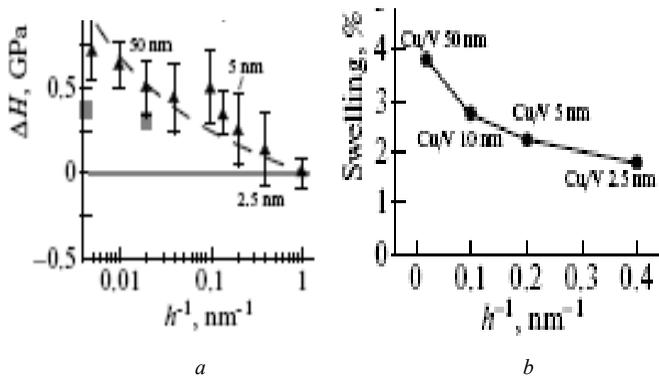


Fig. 1: The hardness change ΔH (a) and swelling (b) as a function of inverse thickness (h^{-1}) of nano-layer in Cu/V multi-layer films irradiated with He ions.

From the data presented in Fig. 1 it is quite clear that with diminishing of the individual layer thickness (i.e. with a rise of the interfaces number that act as the sinks for the radiation defects), the hardness and swelling of irradiated films are decreasing. It was marked

for Cu/Nb multi-layer films that the nano-layer structure is reserved after irradiation only in the individual layer with thickness about 30 nm, but if their thickness is about 1 μm the layered structures are missing (Fig. 2) [4].

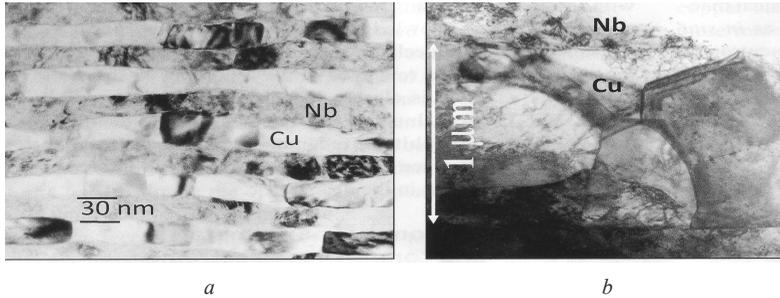


Fig. 2. TEM images of rolled multi-layers Cu/Nb with different mono-layer thickness (h) after an irradiation with He ions ($E = 0.15$ MeV; fluence of 10^{21} m^{-2} ; $T = 20$ $^{\circ}\text{C}$): (a) – $h = 30$ nm; (b) – $h = 1$ μm

As can be seen from Fig. 2, a nanolaminated structure (a) is preserving after the radiation without any evidence of the dislocation defects presents, that radically differ from the thick-layer system behavior (b), where we see the characteristic disorders of the layers, the dislocation-cell structures, and even some marks of the grain rotation.

The analogous results, demonstrating a similar role of such thin individual layers under an irradiation, were obtained by many authors for other various multi-layer films (Cu/W, W/ZrO₂, Ta/Ti, Ag/Ni, CrN/AlTiN, etc. [5–9]), where in some cases the interfaces are not only pure metallic, but mixed (metal-oxide) interfaces and nitride ones too.

Recently much attention is paid to theoretical and experimental study of nanotwinned structures, which have high thermal and radiation stability [1,2,10]). Fig. 3 shows the TEM and HRTEM images of the Cu/Nb multi-layer nanocomposite obtained by of accumulative roll bonding [10].

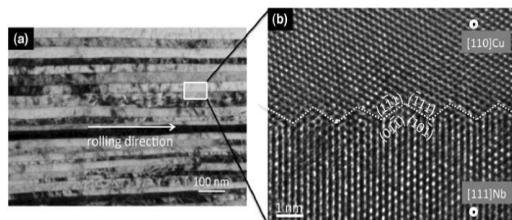


Fig. 3. TEM (a) and HRTEM (b) images of the Cu/Nb multi-layer nanocomposite with planar interfaces spaced approximately 20 nm apart.

Such low-energy faceted interfaces can be also manufactured by other methods such as electro-deposition, magnetron sputtering and gradient techniques of plastic deformation. The study of thermal, radiation, deformation and corrosion stability found that samples with nanotwinned structure have significant advantages compared to conventional nanostructured materials, not to mention coarse-grained counterparts (see, for example, [1,2,10–13]). Fig. 4 shows the Kr ion irradiation effect on the defect density in nanotwinned Ag films (a) and the stacking-fault tetrahedra (SFT) density in irradiated films with different twin spacing (b) [13].

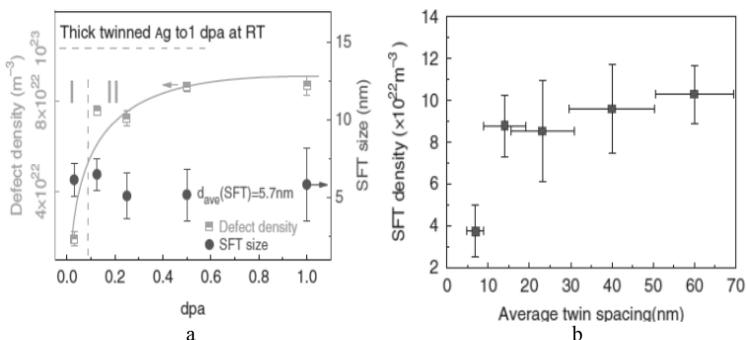


Fig. 4. Increasing defect density in irradiated Ag film as a function of dpa (a) and effect of twin spacing on SFT density after Kr ion irradiation (b).

As can be seen from Fig. 4a, the density of radiation defects (including SFT and dislocation loops) in thick twinned Ag films increases sharply and reaches saturation at 0.01 dpa, meanwhile in the case of fine twinned those the change is very gradual. The twin spacing decrease tends to moving off radiation defects (Fig. 4b). In conclusion, we emphasize the need for further theoretical and experimental study of interfaces in nanomaterials.

References

- [1] R.A.Andrievski, J. Mater. Sci. 49 (2014) 1449.
- [2] R.A.Andrievski, Physics–Uspekhi 57 (2014) 947.
- [3] E.G.Fu, A.Misra, H.Wang et al., J. Nucl. Mater. 407 (2010) 178.
- [4] A.Misra, L.Thilly, MRS Bull. 35 (2010) 965.
- [5] Y.Gao, T.Yang, J.Xue et al., J. Nucl. Mater. 413 (2011) 11.
- [6] H.Wang, Y.Gao, E.Fu et al., J. Nucl. Mater. 455 (2014) 86.
- [7] M.Milosavljević, V.Milinović, D.Peruško et al., Nucl Instr Meth Phys Res B 269 (2011) 2090.
- [8] M.Hong, F.Ren, H.Zhang et al., Appl. Phys. Lett. 101 (2012) 153117.
- [9] K.Y.Yu, Y.Liu, E.G.Fu et al., J. Nucl. Mater. 440 (2013) 310.
- [10] I.J.Beyerlein, A.Caro, M.J.Demkowicz et al., Mater. Today 16 (2013) 443.
- [11] R.A.Andrievski, Prot. Met. Phys. Chem. Sol. 49 (2013) 528.
- [12] K.Y.Yu, D.Bufford, C.Sun et al., Nature Comm. 4 (2013) 1377.
- [13] Y.Zhao, L.C.Cheng, M.E.Kassner et al., Acta Mater. 67 (2014) 181.

**МОДИФИКАЦИЯ ОКСИДНЫХ ПЛЁНОК НИОБИЯ СЛАБОТОЧНЫМИ
ИОННЫМИ ПУЧКАМИ**
**MODIFICATION OF NIOBIUM OXIDE FILMS
WITH LOW-CURRENT ION BEAMS**

А.В. Лубенченко¹, А.А. Батраков¹, А.Б. Паволоцкий², Д.А. Иванов¹, О.И. Лубенченко¹,
И.В. Шуркаева¹
A.V. Lubchenko¹, A.A. Batrakov¹, A.B. Pavolotsky², D.A. Ivanov¹, O.I. Lubchenko¹,
I.V. Shurkayeva¹

¹ *Национальный Исследовательский Университет «МЭИ», Красноказарменная ул.,
д.14, 111250, Москва, Россия, e-mail: LubchenkoAV@mpei.ru;*
² *Chalmers University of Technology, Göteborg, 41296, Sweden*

The structure and thickness of niobium oxide film has been estimated before and after interaction with Ar⁺ ions of 500 eV. The ion current is 50 nA. It is shown that the niobium oxidation rate in the oxide layer is reduced by interaction with ions without change of layer thickness.

Исследованиям структуры оксидов переходных металлов (ОПМ) и модификации свойств ОПМ ионными пучками посвящено множество работ. Как правило, использовались потоки ионов, которые приводили к распылению поверхности. Например, в работе [1] исследовалось влияние потока ионов N₂⁺ на оксидные плёнки ванадия. При этом наблюдалось не только распыление плёнки, но и изменение стехиометрического состава поверхности оксидов. В настоящей работе изучается воздействие потока ионов Ag⁺ на оксидные плёнки ниобия.

Структура оксидных плёнок исследовалась в работе методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью модуля электронно-ионной спектроскопии на базе платформы Нанофаб 25 (НТ-МДТ). В аналитической камере достигался сверхвысокий безмасляный вакуум порядка 10⁻⁸ Па. Спектры снимались электростатическим полусферическим энергоанализатором SPECS Phoibos 225. Калибровка энергоанализатора выполнялась с использованием образцов из Cu, Ag и Au по методике [2]. Образцы облучались пучками ионов Ag⁺ в течение 30 минут с разверткой 4,0×4,0 мм и энергией 500 эВ, падающими по нормали к поверхности образца, ток пучка составлял при этом 50 нА.

В работе были исследованы ниобиевые мишени. Ниобий напылялся на кремниевую подложку магнетронным напылением. Толщина напылённого слоя ниобия превышала 200 нм. Сразу после выгрузки из вакуумной камеры мишени покрывались защитным слоем, который препятствовал окислению. Этот слой полностью снимался перед исследованием в ультразвуковой ванне с изопропанолом. Таким образом, ниобий

контактировал с воздухом и окислялся всего несколько минут. В этом случае, как будет показано ниже, образуется оксидный слой толщиной меньше 10 нм, а сама оксидная плёнка содержит все возможные оксиды ниобия.

В исследуемой мишени с помощью стандартного анализа фотоэлектронных спектров были обнаружены элементы Nb, O и C. Относительные концентрации до взаимодействия с ионами Ag^+ были равны: $c_{Nb} = 33\%$, $c_O = 49\%$, $c_C = 21\%$; после – $c_{Nb} = 33\%$, $c_O = 52\%$, $c_C = 15\%$. Измеренная энергия связи $BE_C = 284,2$ эВ углерода указывает на наличие углеводородной плёнки над оксидом ниобия. Толщина углеводородной плёнки не превышала 1 нм (см. таблицу 1).

Для анализа оксидной плёнки была выбрана линия Nb 3d. Эта линия может состоять из дуплета неокисленного ниобия и различных дуплетов окисленного металла. Так как максимальная степень окисления ниобия $N = 5$, то линия Nb 3d может состоять из 12 отдельных пиков. Кроме того, при использовании не монохромного рентгеновского источника в спектре будут наблюдаться рядом с основными пиками спутанные пики. Для расшифровки таких линий в работе использована следующая модель:

- одиночный пик $LS(E)$ (E – кинетическая энергия фотоэлектрона) может задаваться функциями: Гаусса, Лоренца и Фойгта. Для учёта немонохромности рентгеновской пушки каждый пик описывается

$$LS_1(E) = LS(E) + \sum_{j=1}^J I_{satellite\ j} LS(E + E_{satellite\ j}), \quad (1)$$

где $I_{satellite\ j}$ и $\Delta E_{satellite\ j}$ относительные интенсивности и сдвиги по энергии спутанных пиков, эти параметры зависят от материала анода рентгеновской пушки;

- профиль спин-орбитальных дублетов задаётся формулой

$$LS_2(E) = (LS_1(E) + \alpha LS_1(E - \Delta E_{SO})) / (1 + \alpha), \quad (2)$$

α – значения отношения интенсивностей линий спин-орбитального расщепления фотоэлектронного уровня (для p-оболочки $\alpha = 1/2$, d-оболочки $\alpha = 2/3$), ΔE_{SO} – энергия спин-орбитального взаимодействия.

- профиль сложной линии описывается формулой

$$LS(E) = I_0 LS_2(E) + \sum_{j=1}^N I_j LS_2(E - \Delta E_{CS\ j}), \quad (3)$$

где ΔE_{CS} – энергия химического сдвига, N – максимальная степень окисления, I_j – интенсивность дуплетной линии.

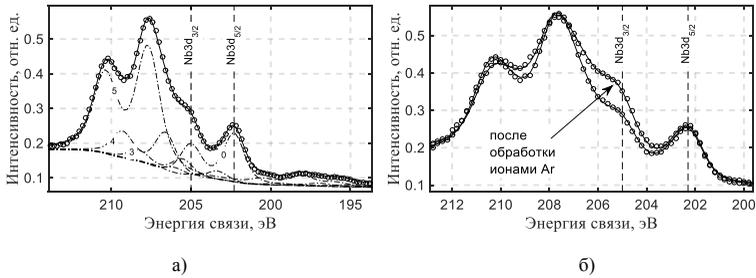


Рис. 1. Линия Nb 3d. Точками показан результат эксперимента, сплошной чёрной линией – результат расчёта по формулам (1) – (5), пунктирными линиями – дуплеты окислённого ниобия, цифрой указана степень окисления.

Таким образом, число варьируемых параметров сводится к минимуму. А именно: I_j , параметры одиночного пика $LS(E)$ для всех пиков линии одинаковых, ΔE_{SO} и ΔE_{SO} , причём значения энергий ΔE_{SO} и ΔE_{SO} можно взять из литературы.

Для расчёт а толщины окислённого слоя примем , что вначале мишень была полубесконечная, металлическая и однородная. При окислении металла степень окисления будет уменьшается по глубине [3], так как процесс окисления идёт только со стороны верхней границы мишени. Тогда можно выделить однородные слои , в которых степень окисления металла одинаковая . Количество слоёв над металлической подложкой будет равно максимальной степени окисления . Примем, что номер слоя будет соответствовать степени окисления j . Тогда $j = 0$ соответствует металлической подложке. Метод расчёт толщин оксидных слоёв строится на основе подхода, изложенного в работах [3-5]. Для многослойной мишени получена расчётная формулу в виде

$$d_j = \lambda_j \cos \theta \ln \left(I_j / (n_j \lambda_j \sigma_j) \right) / \sum_{k=1}^{j-1} (I_k / (n_k \lambda_k \sigma_k)) + 1, \quad (4)$$

где λ – средняя длина свободного неупругого пробега (IMFP) (IMFP рассчитывалась по формуле TPP2M [6]), где σ – сечение фотоионизации [7], θ – угол между падающим рентгеновским излучением и нормалью к поверхности, n – концентрация атомов мишени, I – интенсивность пиков.

Результаты расчёта для линии Nb 3d по формулам (1) – (4) приведены на рис. 1. Точками показаны экспериментальные данные , сплошной кривой – результат расчёта, пунктиром приведены дуплетные линии для различных степеней окисления металла. Фон, образуемый за счёт неупругого многократного рассеяния фотоэлектронов, был вычтен по методу Ширли [8]. На рис. 1 а) приведён спектр снятый до взаимодействия с ионами, на рис. 1 б) – после взаимодействия с ионами Ag^+ .

Таблица 1

j	Формула	d, нм	
		до обработки ионами Ag ⁺	после обработки ионами Ag ⁺
0	Nb	-	-
1	Nb ₂ O	1,06	1,06
2	NbO	0,17	0,33
3	Nb ₂ O ₃	1,71	2,74
4	NbO ₄	1,33	1,04
5	Nb ₂ O ₅	3,14	2,20
	$\sum_j d_j$	7,41	7,37
	CH _x	0,56	0,39

В таблице 1 приведены результаты расчёта толщин слоёв по формуле (5). Слои расположены над металлическим ниобием, степень окисления увеличивалась к поверхности. Над оксидной плёнкой расположена углеводородная плёнка.

С помощью программы STRIM-2013 [9] было проведено моделирование взаимодействия ионов с мишенью. Для моделирования был выбран режим «Surface Sputtering/Monolayer Collisions». Структура мишени была взята из таблицы 1 до обработки ионами Ag⁺. Моделирование показало, что ионы проникают в мишень на глубину порядка 3 нм. Коэффициенты распыления, рассчитанные программой SRIM-2013, существенно зависят от толщины углеводородной плёнки: 0,6 нм – $Y_C = 0,11$, $Y_H = 0,41$, $Y_O = 0,07$, $Y_{Nb} = 0,03$; 0,4 нм – $Y_C = 0,11$, $Y_H = 0,41$, $Y_O = 0,15$, $Y_{Nb} = 0,04$.

Таким образом, ионы Ag⁺ с энергией 500 эВ практически не распыляют оксидную плёнку при толщине верхнего углеводородного слоя порядка 0,5 нм. При взаимодействии ионов с оксидной плёнкой происходит уменьшение степени окисления ниобия в оксидном слое без изменения толщины самого слоя.

1. P. Mezentzeff, Y. Lifshitz, and J.W. Rabalais, Nucl. Instr. and Meth. B44 (1990) 296.
2. M.P.Seah, I.S.Gilman and G. Beamson, Surface and Interface Analysis 26 (1998) 642.
3. M.Grundner, J.Halbritter, Journal of Applied Physics, 51(1) (1980) 397.
4. T.A.Carlson, Surface and Interface Analysis, 4(4) (1982) 125.
5. B.R.Strohmeier, Surface and Interface Analysis, 15(1) (1990) 51.
6. S.Tanuma, C.J.Powell, D.R.Penn, Surface and Interface Analysis, 21(3) (1994) 165.
7. J.J.Yeh and I.Lindau, Atomic Data and Nuclear Data Tables, 32 (1985) 1.
8. D.A.Shirley, Physical Review B, 5(12) (1972) 4709.
9. J.F.Ziegler, et al. SRIM 2013 code. 1984-2013.

ANNEALING STAGE MODELLING OF LOW ENERGY ION BEAM SYNTHESIS OF SUBMICROMETER PERIODICAL SILICON OXIDE PILLARS IN SILICON

M.Yu. Barabanenkov, A.I.II'in, V.T.Volkov, Yu.A.Agafonov, V.I.Zinenko, A.A.Podkopaev

Institute of Microelectronics Technology RAS, 142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russia, barab@iptm.ru

Annealing stage of low energy substoichiometric ion beam synthesis of silicon oxide pillars in silicon substrate through 2D periodically perforated aluminum mask is considered. Aiming to optimize previously reported experimental results an analytical "diffusion-sink" Cauchy problem is generalized to describe the decay of the solid solution with simultaneous growth of the new phase flat layer at the outer sample surface when the growth of new phase precipitates is controlled by interface kinetics.

К настоящему времени показана возможность формирования методом ионной имплантации интегрированных элементов микрофотоники. Например, основной элемент - планарный волновод, создавался в КНИ (Кремний На Изоляторе) подобных структурах [1,2] и ряде подложек, и изготовленных из неорганических и органических веществ и соединений [3]. Физической основой появления волноводных свойств является локальное радиационно-стимулированное изменение коэффициента преломления облученной ускоренными ионами области подложки и возникновение диэлектрического контраста с окружающим эту область объемом подложки. Кремниевая микрофотоника занимает существенное положение, что обусловлено, с одной стороны совершенством кремниевых технологий, с другой стороны, наличием края поглощения Si на длине волны 1.1 мкм и его прозрачностью на длине волны окна прозрачности оптоволокна (1.5. мкм). Полосковые волноводы на указанной длине волны имеют характерную толщину 0.2 - 0.3 мкм, ширину от 0.5 до 10 мкм и длину в сотни микрометров. Изготовление в волноводе дифракционных решеток или двумерных (2D) фотонных кристаллов является следующей более сложной задачей. Действительно, характерные размеры их периодов задаются условием резонансного рассеяния электромагнитных волн с длиной волны около 1.5 мкм и составляют сотню нанометров и менее, что делает неизбежным привлечение методов электронной литографии. Так, в [4] сообщается о формировании дифракционной решетки посредством локальной аморфизации полоскового Si волновода в КНИ структуре.

В данной работе обсуждается возможность синтеза 2D фотонных кристаллов методом имплантации ионов кислорода в Si, предпринятая нами в [5]. Оптимизация

локального синтеза оксида кремния проводится на основе модификации диффузионно - стоковой модели роста новой фазы [6] и включает два направления: (а) учет стока атомов О на поверхность пластины Si, (б) учет диффузионного взаимодействия двух соседних областей локализации преципитатов новой фазы.

В работе [5] 2D периодический контраст формировался в Si следующим образом. На образце Si размером 5×5 мм площадка 50×50 мкм покрывалась слоем Al толщиной 0.45 мкм. На площадке вскрывали окошки размером 0.4×0.4 мкм с периодом $L = 1$ мкм. Образцы облучали ускоренными до 40 кэВ ионами с дозой 5×10^{16} $O^+ / \text{см}^2$ при температуре 300 К. После облучения с поверхности образцов стравливали пленку Al

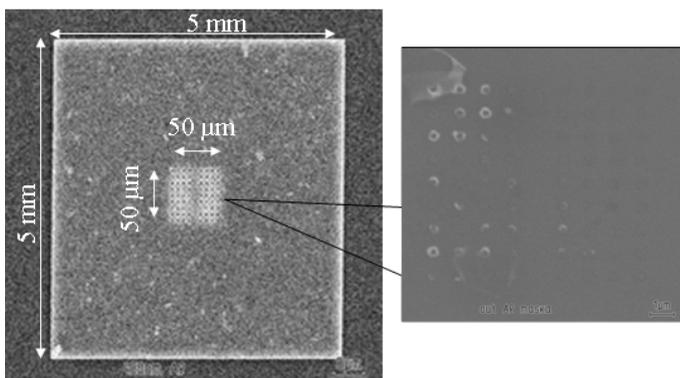


Рисунок 1

РЭМ изображение (вид сверху) кремниевой структуры с периодическим диэлектрическим контрастом в виде квадратной решетки из 9×9 локальных областей размером 0.4×0.4 мкм и периодом 1 мкм, облученных ионами кислорода с дозой 5×10^{16} ионов/см²: общий вид структуры после вскрытия окошек (левая панель), слабый визуальный контраст после удаления слоя Al отжига и (правая панель).

и образцы отжигали при 1200 °С в вакууме. Как видно из рис. 1 между облученными и необлученными областями контраст слабый, что может свидетельствовать о малой объемной доле фазы оксида кремния в облученных областях кремния. В пользу малой эффективности радиационно стимулированного фазообразования говорят и такие факты как отсутствие распухания кремния, и отсутствие ионного травления поверхности кремния (отсутствие лунок в областях воздействия ионного пучка). Доза облучения ионами рассчитывалась на основе диффузионно - стоковой модели [6] роста частиц фазы SiO₂ при отжиге кремния, которая дала заниженную величину дозы облучения. При имплантации ионов малой энергии через окна маски необходимо учитывать граничное условие на поверхности пластины Si (поверхность и левый пик на

рис.2) и диффузионное взаимодействие преципитатов в соседних окнах маски (два пика на рис.2). Диффузионная длина атомов О в Si при отжиге \sqrt{Dt} превышает период окон маски L после 20 секунд отжига при 1200°C (коэффициент диффузии кислорода $D \sim 5 \times 10^{-10}$ см²/сек). Атомы кислорода могут достигать поверхности кремния, где находится сплошной слой окисла кремния и дорастивать его, а также могут достигать области локализации преципитатов фазы в соседнем окне и дорастивать их. Для учета поверхности в модель [6] добавлено граничное условие на подвижной поверхности пластины кремния. Учет диффузионного взаимодействия стоков произведен в рамках [6] с двумя разнесенными профилями атомов реагента и стоками (два пика на рис.2).

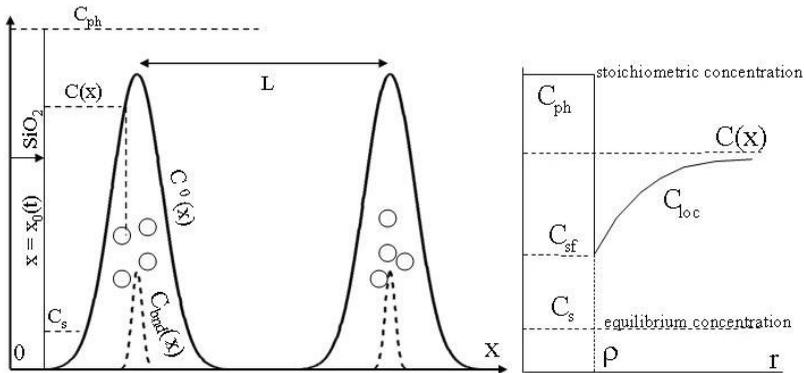


Рисунок 2

Схематическое изображение двух модификаций модели [6]: (а) рост частиц фазы (изображены кружками) у поверхности Si (левый профиль $C^0(x)$ и подвижная граница $x_0(t)$ поверхностного слоя окисла кремния), (б) два профиля $C^0(x)$, находящиеся под соседними окнами в маске с периодом L . $C^0(x)$ и $C(x,t)$ - распределения по глубине внедренных в Si атомов кислорода к моменту отжига t ; $C_{bnd}(x,t)$ распределения атомов кислорода, вошедших в состав преципитатов SiO_2 изначального радиуса ρ_0 ; C_{ph} концентрация кислорода в SiO_2 , C_s растворимость кислорода в Si; C_{sf} равновесная концентрация кислорода на поверхности частицы радиуса $\rho(t)$, C_{loc} локальная концентрация кислорода вблизи частицы новой фазы.

На рис.2 приведено схематическое распределение атомов О после имплантации в Si совместно с распределением объемной плотности преципитатов SiO_2 . Распределение концентрации $K(\xi, \tau)$ атомов О в составе частиц фазы SiO_2 дается выражением

$$\frac{2}{3}[K(\xi, \tau) - K(\xi, 0)] = \left[y(\xi, 0) - y(\xi, \tau) \right] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \int_0^\tau d\tau' y(\xi, \tau') + K(\xi, 0) \int_0^\tau d\tau' \frac{y(\xi, \tau')}{\frac{1}{v_{ph}\chi_0} + \frac{1}{\gamma(\xi, \tau')}} \quad (1)$$

где распределение растворенных в Si атомов O описывается формулой

$$y \cong \left\{ \int_0^\infty d\xi' y_0(\xi') (F^- + F^+) + \int_0^\tau d\tau' \frac{v(\tau')}{\sqrt{2\pi}\sqrt{\tau - \tau'}} \exp \left[\frac{[\xi - \xi_0(\tau')]^2}{2(\tau - \tau')} \right] \right\} \cdot \exp \left(-K(\xi, 0) \int_0^\tau d\tau' \frac{\gamma(\xi, \tau')}{1 + v_{ph}\chi_0 / \gamma} \right), \quad F^\pm = \frac{1}{\sqrt{2\pi\tau}} \exp \left[-\frac{(\xi - m\xi')^2}{2\tau} \right] \quad (2)$$

Здесь введены безразмерные переменные $\xi = x / \rho_0$, $\tau = 2Dt / \rho_0^2$, $\gamma = \rho / \rho_0$ и $y = (C - C_s) / (C_{ph} - C_s)$, $K(\xi, \tau) = 3C_{bnd}(\xi, \tau) / 2C_{ph}$, $\chi = D / \kappa\rho$, $\chi_0 = \gamma\chi$ $h = h_0\rho_0 / 2D$. Через κ обозначена скорость встраивания атома O в фазу SiO₂. Скорость роста поверхностного слоя окисла находится из уравнения

$$v(\tau) - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\tau d\tau' v(\tau') \frac{\xi_0(\tau) - \xi_0(\tau')}{(\tau - \tau')^{3/2}} \exp \left[\frac{(\xi_0(\tau) - \xi_0(\tau'))^2}{2(\tau - \tau')} \right] = 2 \left(h + \frac{d\xi_0}{d\tau} \right) \quad (3)$$

которое в модели Deal - Grove имеет приближенное решение при условии $\beta^2\tau / 2 \ll 1$

$$\frac{v}{2(h + \beta)} \cong 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\tau}{2} \beta^2 \right)^{1/2} \quad (4)$$

где β - линейная константа модели Deal - Grove [7].

Предварительные расчеты (1) показывают, что для компенсации стока атомов O на поверхность образца дозу облучения Si ионами кислорода необходимо увеличить до 10^{17} см⁻² при энергии ускорения ионов 40 кэВ. Диффузионное взаимодействие стоков при 1 мкм периоде окон в маске несущественно.

- [1] A. Sayah, Y.I. Nissini, J. Non-Cryst. Solids **187** (1995) 473.
- [2] A. Hatzopoulos, D. I. Siapkas, P. L. F. Hemment, et al., J. Appl. Phys. **80** (1996) 4960.
- [3] F. Chen, X.-L. Wang, Ke-M. Wang, Optical Materials, **29** (2007) 1523.
- [4] R. Loiacono, G.T. Reed, G.Z. Mashanovich, et al., Optics Express, **19** (2011) 10728
- [5] M.Yu.Barabanenkov, A.F.Vyatkin, A.I.II'in, V.I.Zinenko, Proc. Int. Conf. "Modern problems in physics of surface and nanostructures", Yaroslavl, 2010, 7-11 June, p.O3-2.
- [6] M.Yu.Barabanenkov, J.Appl.Phys. **78**(1995) 2333.
- [7] B.E. Deal, A.S. Grove, J. Appl. Phys., **36** (1965) 3770.

**СТОХАСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАРОЖДЕНИЯ ПОР В ТОНКОМ
СЛОЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ
STOCHASTIC SIMULATION OF PORES FORMATION IN THIN LAYER OF
SILICON CARBIDE**

А.Л. Бондарева¹, Г.И. Змиевская¹,
A.L. Bondareva¹, G.I. Zmievskaya¹

¹ *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН, Миусская пл., д.4, Москва, Россия*

Ions implantation leads to radiation stimulated phase transition 1-st kind. Damages lattice are associated with the clustering vacancies/gases and their brownian motion. Stochastic differential equations Ito for evolution porosity correspond to the superposition stochastic Wiener processes. Porosity and stresses due to gaseous bubbles of nanometer sizes implanted into lattice calculated in thin layers of SiC for several values fluxes Xe⁺⁺ irradiation.

Моделирование наноразмерной пористости и имплантации ионов инертных газов важно для изменения оптических свойств материалов при заполнении пор различными, имеющими большой коэффициент преломления, веществами [1,2], при радиационно-термической модификации свойств материалов [3,4], для прогнозирования радиационных повреждений покрытия из карбида кремния [5], для создания новых материалов с использованием пористости [6,7] и др. Образование радиационно-стимулируемых дефектов [2,4,5,7,8] рассмотрено как фазовый переход 1-го рода, а функции распределения /ФР/ вакансионно-газовых пор /ВГД/ по размерам рассчитываются подобно численным экспериментам по получению порошков при конденсации паров [9] методом стохастического моделирования, отличным от имитационной молекулярной ньютоновской динамики частиц [8]. Стохастические уравнения Ито-Стратоновича /СДУ/ модели пористости асимптотически эквивалентны кинетическим уравнениям в частных производных для кластеризации точечных дефектов и броуновского движения /БД/ их центров масс на характерных временах порядка миллисекунд. Процессы кластеризации зародышей ВГД обусловлены флуктуациями термодинамических параметров, характеризующих фазовый переход 1-го рода. Модель образования неточечных дефектов в кристаллической решетке и их БД в течение которого возможна рекомбинация дефектов обоих сортов, изменяющая распределение ВГД по размерам, представлена марковскими случайными процессами. Структуры дефектов образуются в объеме решетки тонкого (толщиной порядка мкм) слоя в зависимости от энергии облучающих ионов и условий на границах расчетной области. Слой радиационно-стойкого материала экранирует субстрат, но часть ВГД

попадает в материал субстрата и на границы слоя SiC, возникают дополнительные напряжения от пор, ведущие к деструктивным процессам и шероховатости поверхности. Упругие свойства SiC учтены и в модели формирования среднего размера кластеров дефектов и при расчетах траекторий БД, инициируемого косвенным упругим взаимодействием ВГД между собой и с границами слоя через возмущение акустических фононов решетки [2,4,5,7,8]. Формирование пористости описано уравнениями: Колмогорова-Феллера для эволюции размера ВГД и Эйнштейна-Смолуховского для БД, зависимость коэффициентов уравнений от ФР зародышей ВГД от размера и положения в пространстве решетки отражает квазилинейный характер процесса зародышеобразования и флуктуационной неустойчивости фазового перехода в «открытой» физической системе «решетка- поток ионов». Уравнения в частных производных модели образования зародышей фазового перехода [2,4,5,8,9] заменяются системами СДУ Ито-Стратоновича, коэффициенты кинетической и стохастической задач однозначно связаны, решение СДУ позволяет найти эволюцию переменных (размер кластера и декартовы координаты) и восстановить плотность вероятности случайных процессов или ФР дефектов и их моментов. СДУ для стохастических динамических переменных $\{X\}$ в общем виде можно записать

$$X(t) = X(t_0) + \int_{t_0}^t \underbrace{H(\tau, X(\tau)) d\tau}_{drift} + \int_{t_0}^t \underbrace{\sigma(\tau, X(\tau)) dW(\tau)}_{stochastic\ diffusion}, \quad X|_{t=0} = X_0 \quad t \in [t_0, T_{end}]$$

где dW - приращение винеровского случайного процесса, H и σ функционал-коэффициенты СДУ, заданные коэффициентами уравнений Колмогорова-Феллера и Эйнштейна-Смолуховского, которые численно решаются одно за другим.

Пористость двухслойного образца 3C-SiC/Мо при толщинах слоев 80 нм (карбид кремния) и 240 нм (молибден) при температуре 1140К и длительности облучения 0,5 мс (слева) и пористость в субстрате через 1.5 мс (справа) приведены на рис.1. , в расчете учтено, что облучение осуществляется ионами He^{++} с энергией 5 кэВ и дозой 10^{15} см^{-2} .

Математическая модель начальной неравновесной стадии фазового перехода 1-го рода, возникающего при внедрении высокоэнергичных частиц в материал поверхности, рассматривает зародыши фазового перехода, которые изменяют структуру, состав исходного материала, получены результаты численного решения систем стохастических дифференциальных уравнений /СДУ/ Ито-Стратоновича, которые

позволяют найти ФР зародышей по размерам (массам) и распределению в координатном пространстве образца на основе модели Винеровских случайных процессов, реализованы устойчивые численные алгоритмы решения систем СДУ применительно к слою карбида кремния, перспективному пористому полупроводниковому материалу, также используемому в качестве зерен радиационно стойких композитов и слоев защитных покрытий.

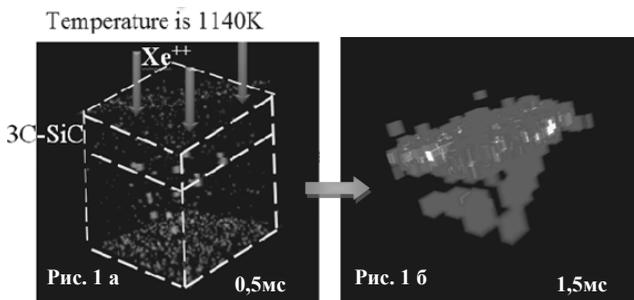


Рис.1. Пористость двухслойного образца при толщинах слоев 80 нм (карбид кремния) и 240 нм (молибден) при температуре 1140К, длительность облучения ионами Xe^{++} с энергией 5 кэВ и дозой облучения 10^{15}см^{-2} 0,5 мс (рис1 а) и пористость субстрата через 1.5 мс (рис.1 б). Слой карбида кремния с толщиной 80 нм расположен на молибденовой подложке толщиной 240 нм, направление потока Xe^{++} вдоль оси Z, по осям X и Y периодические граничные условия. Число траекторий, используемых в расчете 10^6 .

Имплантация ионов на характерных временах порядка микросекунд в расчетной области с размерами ~ 500 нм в условиях "открытой" физической системы - потока инертного газа с энергиями порядка 5-20 кэВ позволил рассмотреть распределения пористости в слое микрометровой толщины SiC на субстрате металла Mo при температурах от 0.4-0.6 температуры плавления Mo. Методика расчета ФР вакансионно-газовых пор, созданных имплантацией, по их размерам и координатам в объеме образца, а также концентраций пор, локальных напряжений от зарождения пор в образце и др. позволяет получать новую информацию о свойствах как пористого полупроводника 3C-SiC в экстремальных условиях радиационных повреждений на границе «полупроводник-металл» неточечными дефектами в интересах микро- и нано-электроники, так и оценить защитные свойства слоя карбида кремния при облучении ионным потоком. Разработаны модели образования неточечных радиационных дефектов при внедрении ионов инертных газов в широком диапазоне физических

параметров при разной толщине защитных покрытий. Величина пористости и ее распределение в слоях образца зависит от их толщины и дозы облучения, оцениваются напряжения, вызванные зародышами ВГД. Так при облучении образца 3C-SiC/Мо ионами Xe^{++} с энергией 5кэВ, доза облучения 10^{16} см^{-2} , температура 0.53 температуры плавления металла при толщине облучаемого слоя 3C-SiC 80 нм в слое субстрата ВГД практически не наблюдается в течение 0.5 мс, кроме тонкого слоя вблизи межслойной границы толщиной примерно в 3 параметра решетки, возникающие при этом напряжения сравниваются при разных условиях облучения.

Работа частично поддержана грантами РФФИ 14-01-00787, 15-01-05052 и программой ОМН РАН 3.

1. Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров // УФН. – 2007. – Т. 177, № 6. – С. 619–638.
2. А.Л. Бондарева, Г.И. Змиевская // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. вып. 6. сс. 79-85.
3. Д.И. Тетельбаум //Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 2010, No 5 (2), с. 250–259
4. А.Л. Бондарева, Г.И. Змиевская, Т.В. Левченко // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2012. № 9. с. 75-80
5. Бондарева А.Л., Змиевская Г.И., Левченко Т.В. //Journal of Physics: Conf. Series (25th IUPAP Conf. on Computational Physics (CCP2013)). 2014. V. 510. 012010
6. С.В. Кузьмичев, С. А. Кукушкин, А.В. Осипов, М.Г. Шлягин Влияние внешней механической нагрузки на образование нанопор в оптическом волокне под воздействием импульсного УФ-света // Физика твердого тела 2010, т. 52, вып. 8, с. 1531-1538
7. Г.И. Змиевская, А.Л. Бондарева, В.В. Савченко Radiation // Defect and Diffusion Forum. 2014. V. 353. 148-152
8. Змиевская Г.И., Аверина Т.А., Бондарева А.Л. // Applied Numerical Mathematics. 2015 pp. 15-29 DOI information: 10.1016/j.apnum.2014.05.006
9. Г. И. Змиевская, А. Л. Бондарева // Физика плазмы, 2011, т. 37, № 1, с. 93-102

ETCHING OF LATENT TRACK IN AMORPHOUS SiO₂ AND Si₃N₄: SIMULATIUN AND EXPERIMENT

L. A. Vlasukova¹, F. F. Komarov¹, V. N. Yuvchenko², O.V. Mil'chanin²,
A. K. Dauletbekova³, A. E. Al'zanova³, A. T. Akilbekov³

¹ *Physical Electronics and Nanotechnology Department, Belarusian State University, 4, Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Republic of Belarus, e-mail:vlasukova@bsu.by*

² *A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University, 7 Kurchatova Str., 220108 Minsk, Republic of Belarus*

³ *Faculty of Physics and Technical Sciences, L. N. Gumilyov Eurasian National University, 5Munaitpasov Str., 010008 Astana, Republic of Kazakhstan*

In this study, we have estimated the possibility of nanochannel formation in Si-based insulators using swift ion irradiation regimes available at an ion cyclotron accelerator DC-60 (Astana, Kazakhstan). We have also reported the experimental results on the track etching in SiO₂ and Si₃N₄ layers on Si wafers irradiated with 38 MeV-Ar, 58 MeV-Kr and 200 MeV-Xe ions. According to the thermal spike model the “etchable” track forms via rapid quench of a molten liquid phase. The authors of Ref. [1] have reported that the track etching appears if the molten region radius is at least 1.6 nm. Homogeneous etching comes out only for molten region (latent track) radii larger than 3.0 nm. We calculated the radii and lifetimes of the molten region along ion trajectories in SiO₂ and Si₃N₄ in the frame of thermal spike model [2]. The details of computer simulation were described elsewhere [3, 4]. The densities of SiO₂ and Si₃N₄ were taken to be 2.2 and 2.85 g/cm³, accordingly [5]. The maximum range of δ -electrons was calculated according to Ref. [6]. Ion species chosen for our simulation can be divided in two groups. The first one includes comparatively “light” ions with energies of some tens of MeV, namely, ¹⁹F (28 MeV), ³²S (47 MeV), ³⁵Cl (43 MeV), and ⁴⁰Ar (38, 54 MeV). The group II consists of heavy ⁸⁴Kr and ¹³²Xe. In order to estimate the ion velocity effect [7] on latent track parameters we have simulated the different energies of projectiles, namely, 56, 86 and 140 MeV for ⁸⁴Kr and 65.5, 132 and 200 MeV for ¹³²Xe. One can see (Table 1) that the melting point is not achieved for ¹⁹F with the energy of 28 MeV. For other species the formation of molten regions along ion trajectories takes place. Though, it is problematically to expect that each ion impact should result in the etched track formation because melt region radii are lower than threshold value for homogeneous track etching (3.0 nm). Table 1 predicts the latent tracks parameters in SiO₂ calculated for group I. Table 2, 3 presents the results of computer simulation of latent track formation in SiO₂ and Si₃N₄ for ion

species of group II. We calculated S_e and the maximum range of δ -electrons emitted during the ion passage through dielectric matrix, additionally.

Table 1 – The latent tracks parameters in SiO₂ calculated for group I

Ion type and energy, MeV	The molten region radius r_l , nm	The molten region lifetime t_l , ps
F (28)	-	-
S (47)	1.6	1.4
Cl (43)	1.9	1.9
Ar (38)	2.2	2.7
Ar (54)	2.0	2.2

Table 2 – The latent tracks parameters in SiO₂ calculated for ion species from group II

Ion type, energy, MeV	S_e keV/nm (SRIM 2008)	The molten region radius r_l , nm	The molten region lifetime t_l , ps	The maximum range of δ -electrons r_m , nm
Kr (58)	8.61	4.4	11.3	53.58
Kr (86)	9.23	4.5	11.5	102.84
Kr (140)	9.69	4.4	11.1	232.08
Xe (65.5)	10.66	5.4	17.6	30.75
Xe (132)	13.51	5.9	21.5	99.21
Xe (200)	14.96	6.1	23.0	198.79

All calculated molten region radii exceed 3.0 nm in the case of SiO₂ irradiated with Kr and Xe ions, and we can expect that each swift ion creates latent track. Hence, it is possible to achieve a reproducible fabrication of nanochannels with regular shape in SiO₂ layers as well as to govern the nanochannel density by means of ion fluence.

Table 3 – The latent tracks parameters in Si₃N₄ calculated for ion species from group II

Ion type, energy, MeV	The electronic stopping power S_e keV/nm	The radius of the region heated to the melting point r_2 , nm	The lifetime of the region heated to the melting point t_2 , ps	The maximum range of δ -electrons r_m , nm
Kr (58)	11.06	2.9	1.2	42.3
Kr (86)	11.92	2.0	1.3	81.19
Kr (140)	12.38	2.8	1.2	183.22
Xe (65.5)	13.55	3.9	2.4	24.79
Xe (132)	17.45	4.5	3.3	78.33
Xe (200)	19.18	4.7	3.6	156.94

It should be noted that the latent track radius and lifetime do not increase with the ion energy in the case of the both materials irradiated with Kr ions. At the same time the electronic stopping power is increasing substantially. That is why, we should consider the “velocity effect” when evaluating the efficiency of latent track formation [7]. During ion’s passage through the target, high-energy δ -electrons are emitted. With the similar S_e , the most of the energy released during the passage of a slower ion is localized in a narrow region along

the track. In the case of a faster ion, the most of the released energy is carried out away by δ -electrons. This effect is illustrated by comparison of the values of the maximum range of δ -electrons. Thus, the slower ion causes greater heating of the substance in the region of future track. A region heated to the melting point is formed during the irradiation with all discussed ion species in the case of Si_3N_4 (table 3). Though, its formation process needs more energy spend in comparison with SiO_2 . At more high level of the electronic stopping power in Si_3N_4 for Kr and Xe ions the calculated radii of the region heated to the melting point are substantially smaller in comparison with the radii of the molten region for SiO_2 . Also, the calculated lifetimes of the region heated to the melting point are substantially shorter in comparison with the lifetimes of the molten region for SiO_2 .

SiO_2 and Si_3N_4 films were grown on n-type (100)-Si substrates by plasma-enhanced chemical vapor deposition at 300 °C. The thicknesses of films were ~ 1000 and ~ 600 nm for SiO_2 and Si_3N_4 accordingly. The irradiated samples were etched in 4% aqueous solution of HF at room temperature for 6 min (SiO_2) and for 40 min (Si_3N_4). Figure 1 shows the etched tracks in SiO_2 irradiated with 38 MeV-Ar ions. One can see that pores diameters vary from ~ 20 to 100 nm. The track etching efficiency, defined as $\xi = Np/\Phi$, where Np is the number of pores per unit area and Φ is a fluence, did not exceed 70 % (fig.1 A). It corresponds to theoretical predictions perfectly. The melt region radius in this case is 2.2 nm (table 1). It is larger than threshold one to initiate track etching (1.6 nm) and lower than threshold value for homogeneous track etching. We could not expect that the pore's density will be equaled to fluence, and the formation of pores with the same size will be take place.

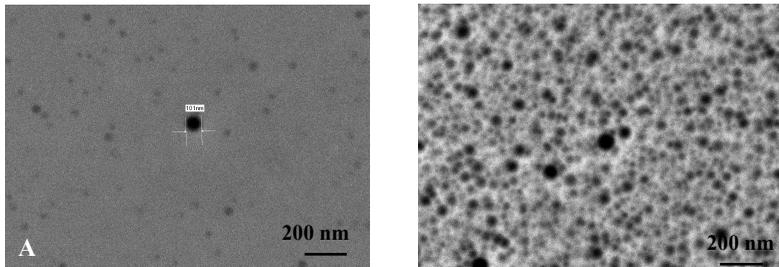


Figure 1. Scanning electron microscope images of the etched tracks in SiO_2 irradiated with 38 MeV-Ar ions to fluence of 1×10^9 (A) and $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (B) and etched in 4% HF for 6 min

For SiO_2 irradiated with 58 MeV-Kr ions to $2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, the pore's diameter is nearly the same, and the pore's density corresponds to fluence (not shown). The melt region radius in this case is 4.4 nm (table 2), and homogeneous track etching takes place. Overlapping of

pores is obtained in the case of SiO₂ irradiated with 58 MeV-Kr ions to $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. At the same time, there is no pore's overlapping in the case of irradiation with 38 MeV-Ar, even at fluence of $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Figure 2 demonstrates the etched tracks in Si₃N₄ irradiated with 200 MeV-Xe ions. One can see shallow pits with irregular shape. These structure are hard to estimate quantitatively because their nearly merge with the asperities of the surface roughness. Though, a rough estimation yields a pore's density $\approx 3.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ for the sample irradiated with a fluence of $2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$. It corresponds to the track etching efficiency $\sim 18\%$. These results are in accordance with our data for Si₃N₄ irradiated with 180 MeV-W ions [3].

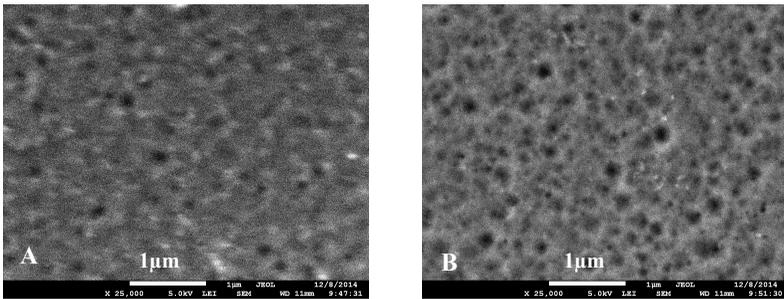


Figure 2. Scanning electron microscope images of the etched tracks in Si₃N₄ irradiated with 200 MeV-Xe ions to fluence of 2×10^9 (A) and $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (B) and etched in 4% HF for 40 min

Then we observed a formation of discontinuous tracks and recorded a low track etching efficiency, too. For 180 MeV-W ions the calculated radius of the region heated to the melting point was 5.3 nm; its lifetime was 4.7 ps. For 200-MeV Xe ions these values are 4.7 nm and 3.6 ps accordingly. We can assume that the threshold for homogeneous track etching of silicon nitride is not achieved in our experiment. It should be marked an increase of Si₃N₄ etch velocity with the growth of 200 MeV-Xe ion fluence. It can be explained via a radiation-induced swelling of nitride layer [8].

- [1] A. Dallanora, D. A. Marcondes, T. L. Bermudez, G. G. Fichtner, C. Trautmann, M. Toulemonde, R. M. Papaleo, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 024307.
- [2] M. Toulemonde, C. Dufour, A. Meftah, E. Paumier, *Nucl. Instr. and Meth. B* 166–167 (2000) 903.
- [3] L. A. Vlasukova, F. F. Komarov, V. N. Yuvchenko, V. A. Skuratov, A. Yu. Didyk, D. V. Plyakin, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics.* 74 (2010) 206.
- [4] L. A. Vlasukova, F. F. Komarov, V. N. Yuvchenko, W. Wesch, E. Wendler, A. Yu. Didyk, V. A. Skuratov, S. B. Kisilitsin, *Vacuum.* 105 (2014) 107.
- [5] *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry.* Si. Suppl. Vol. B5e. 8th Edition. Springer-Verlag, 1994. P. 264.
- [6] M. P. Waligorski, R. N. Hamm, R. Katz, *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part D.* 11(1986) 309.
- [7] A. Meftah, F. Brisard, J. M. Costantini, M. Hage-Ali, J.P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde, *Phys. Rev. B.* 49 (1994) 12457.
- [8] B. Canut, A. Ayari, J. Dupuis, M. Lemiti, A. Fave, S. Ramos, *Nucl. Instr. and Meth. B* 266 (2008) 2819.

ДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИОННОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ В МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМАХ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПУЧКОВ ИОНОВ С ШИРОКИМ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ СПЕКТРОМ

DYNAMIC PATTERNS OF ION MIXING IN MULTILAYER FILM SYSTEMS UNDER IRRADIATION BY ION BEAMS WITH A WIDE ENERGY SPECTRUM

Н.В.Волков, Т.В.Якуткина, И.В.Олейников, Н.В.Сысоева
N.V.Volkov, T.V.Yakutkina, I.V.Oleynikov, N.V.Sysoeva

НИЯУ МИФИ, 115409, Каширское шоссе 31, Москва, Россия, e-mail: nvvolkov@mail.ru;
NRNU MEPHI, 115409, Kashirskoe sh. 31, Moscow, Russia, e-mail: nvvolkov@mail.ru

In the present work, the aim is to optimize the process of modifying the surface layers of materials under irradiation by an ion beam of He^+ and Ar^+ with wide energy spectrum (ses). The analysis of the applicability of several models describing the dynamics of the sputtering process and implantation under the irradiation of the ses-beams.

1. Введение.

Ионная имплантация - процесс термодинамически неравновесный, поэтому с ее помощью можно создавать соединения и сплавы, которые принципиально нельзя получить традиционными методами, а также достигать концентраций внедренной примеси, существенно превышающих предел растворимости данной примеси в веществе мишени, которые обычными методами получить трудно (или невозможно).

В настоящей работе с целью оптимизации процесса модифицирования приповерхностных слоев материалов под воздействием пучков ионов He и Ag с широким энергетическим спектром (шэс) проведен анализ применимости ряда моделей, описывающих динамику процесса распыления и внедрения.

2. Методическая часть.

С точки зрения технологических возможностей важными параметрами является толщина модифицированного слоя, величина концентрации имплантированных атомов и их распределение по глубине $C(z)$, которые зависят от энергии, дозы облучения.

В практике ионной имплантации обычно применяются следующие дозы облучения [1,2]:

- малые дозы облучения ($\Phi = 10^{11} - 10^{15}$ ион/см²) – применяются для ионного легирования полупроводников и изоляторов;
- средние дозы облучения ($\Phi = 10^{15} - 10^{17}$ ион/см²) – при стимулировании хода различных процессов;
- высокие дозы облучения ($\Phi = 10^{17} - 10^{19}$ ион/см²) – для синтеза химических соединений.

При малых дозах обучения, как правило, наблюдается гауссовое распределение внедренных атомов:

$$C(z, t) = \frac{\dot{O}}{q\sqrt{2}\Delta R_p} \exp\left[-\frac{(z - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right], \quad (1)$$

где R_p – проекционный пробег иона в теле мишени, ΔR_p –среднеквадратичное отклонение проекционного пробега, Φ -доза облучения, q -заряд иона, t -время облучения.

В процессе ионной имплантации происходит распыление поверхностного слоя материала мишени и граница поверхности смещается вглубь материала со скоростью

$V_s = S_p j / q N_o$ (где j – плотность потока ионов, N_o – плотность атомов мишени, S_p – коэффициент распыления). С учетом распыления профиль распределения имплантированных атомов можно определить из условия:

$$\tilde{N}(z) = \int_0^t C(z, t) dt. \quad (2)$$

Решением этого уравнения для гауссовского распределения внедренных атомов является выражение:

$$C(z) = \frac{N_o}{2S_p} \left[\operatorname{erf} \frac{(z - R_p + S_p \frac{N_o}{N})}{\sqrt{2}\Delta R_p} - \operatorname{erf} \frac{(z - R_p)}{\sqrt{2}S_p} \right]. \quad (3)$$

Максимальная концентрация внедренных атомов при выполнении условия $t \rightarrow \infty$ находится у поверхности и определяется отношением $N(z=0) = N_o/2S_p$, где N_o – плотностью атомов материала. Коэффициент распыления в свою очередь зависит от энергии и атомной массы бомбардирующего иона, параметров материала мишени. Как показывают оценки уже при дозах облучения $\Phi = 10^{17} - 10^{18}$ ион/см² максимальная концентрация внедренных атомов ограничивается на уровне 20-50 ат.%.

Одним из эффективных методов ионного легирования матрицы является метод ионного перемешивания, когда атомы напыленной тонкой пленки внедряются в подложку-матрицу под облучением пучком ионов какого-либо инертного газа, например, He или Ar.

Известно, что проективный пробег R_p в интервале энергий ионов 1-100 кэВ для ряда пар «бомбардирующая частица–мишень» может быть с хорошим приближением представлен в виде линейной зависимости [1,3,4,5], т.е. удельные потери энергии $(dE/dz)=const$. Это позволяет проводить суммирование пробегов ионов различных атомных масс и энергий в виде простых аналитических функций, например, в диапазоне энергий 1-50 кэВ для симметричного распределения (1) общая функция распределения внедренных ионов He^+ , Ar^+ может быть представлено в виде функции:

$$C(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{E_1}^{E_2} \frac{\dot{O}(E)}{\Delta R_p(E)} \circ \exp \left\{ - \frac{[z - R_p(E)]^2}{2R_p^2(E)} \right\} dE, \quad (5)$$

где E_1 и E_2 – начало и конец энергетического распределения ионов в однокомпонентном пучке, $R_p(E)$ – проективный пробег ионов с энергией $E+dE$, $\Delta R_p(E)$ – страглинг ионов с энергией $E+dE$ [$\Delta R_p(E) \approx 0,25R_p(E)$].

3. Анализ и оптимизация условий имплантации.

Распыление пленок. Проведенные ранее эксперименты [3,4,6] показали, что для повышения эффективности внедрения атомов пленок необходимо с одной стороны снижать скорость распыления пленок $V_{spf} = dx_f/dt$, а с другой стороны стремиться увеличить скорость внедрения их атомов в матрицу $V_{implf} = dx_m/dt$. В рамках каскадной теории распыления и изотропного перемешивания можно полагать, что эти величины связаны соотношениями [3,6]:

$$V_{spf} = \frac{A}{\pi^2 \rho \cdot N_A S_o} \circ \frac{\Delta x_j F_q}{U_o} \quad \text{и} \quad V_{implf} \cong \sqrt{\frac{B j F_q}{4 \cdot t}}, \quad (6,7)$$

где A – грамм-моль, ρ – удельный вес материала пленки, N_A – число Авогадро, S_o – облучаемая площадь, U_o – энергия связи атомов на поверхности, B – коэффициент ионного перемешивания $B = \frac{V_{implf}}{V_{spf}}$, F_q – энерговыделение в материале подложки, j – плотность тока ионного пучка, t – время облучения.

Из которых можно сделать следующие выводы:

- снижение скорости распыления пленок возможно за счет снижения энерговыделения F_q и увеличения энергии связи атомов U_0 ;
- увеличение скорости имплантации может быть осуществлено при увеличении энерговыделения F_q и коэффициента эффективности ионного перемешивания V .

Также одним из существенных факторов повышения величины V может быть также оптимальное взаимное расположение самих слоев пленок [7-9]. Например, внешний слой многослойных пленок целесообразно напылять более тяжелыми атомами, а внутренний, прилегающий к поверхности матрицы – более легкими. В этом случае создаются благоприятные условия для интенсификации процесса атомного перемешивания, а скорость распыления многослойной пленки уменьшается.

Внедрение атомов пленок в поликристаллическую матрицу. Данные экспериментов по внедрению атомов из одно-, двух-, трех- и пяти- слойных пленок в поликристаллические подложки (Be, Ti, Zr, Mo) под облучением пучком ионов Ag^+ показывают, что в интервале доз облучения $(1-20) \times 10^{18}$ ион/см² легирование приповерхностных слоев целесообразно проводить при относительно низких температурах $<100-250$ °C.

Анализ данных зависимостей $C(x)$ показывает, что при многокомпонентном легировании в приповерхностном слое формируются многослойные слои с градиентом концентрации 5-20 ат.%/мкм. Облучение пучком ионов Ag^+ с широким энергетическим спектром образцов с многослойными пленками стимулирует проникновение атомов пленок в подложку на глубины до 0,2–0,4 мкм и более. В условиях ионного перемешивания основными параметрами, влияющими на максимальную глубину внедрения и концентрацию внедряемых атомов являются параметры кинетического взаимодействия между ионами, атомами пленок и материала подложки. При этом необходимо учитывать их физико-химическое взаимодействие. В качестве параметра физико-химического взаимодействия была выбрана величина электроотрицательности χ атомов (модель Полиннга), которая позволяет более точно описывать относительную максимальную глубину внедрения X_m/R_p [3,4,9]:

$$\frac{X_m}{R_p} = C_o \frac{M_i M_f}{(M_i + M_f)^2} \times \left[0.202 \frac{F_q(x)\Phi}{N_o E_d (1 - \mu_{if})} \right]^{0.3} \times \Phi \left(\left| \Delta \chi \right|^n \right), \quad (8)$$

где $\Phi \left(\left| \Delta \chi \right|^n \right) = \sum_{k=0}^{k=2} A_k \chi_k^{n_k}$, A_k – коэффициенты, зависящие от материала пленки; χ_o, χ_l – электроотрицательность материала подложки и пленки, соответственно, μ_{if} – кинематический параметр, $\mu_{if} = 2 \times M_i \times M_f / (M_i + M_f)^2$, M_i – атомная масса иона Ag , M_f – атомная масса материала пленки. $\mu_{if} = 2 \times M_i \times M_f / (M_i + M_f)^2$, M_i – атомная масса иона Ag , M_f – атомная масса материала пленки.

Выбор модели и уравнения, описывающих динамику процесса.

Для описания процесса ионной имплантации часто используется кинетическое уравнение вида, которое было использовано в расчетах:

$$\frac{dC}{dt} = j \circ f(z) \circ (1 - N_p V_p) + j \frac{\partial C}{\partial z} (< S_p > V_o - g(z) V_p) + D \frac{\partial^2 N_p}{\partial z^2} - \alpha \frac{\partial C}{dz}, \quad (9)$$

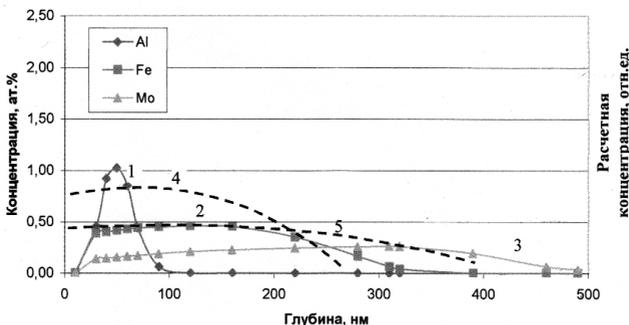
где $\int_{-\infty}^{\infty} f(z) dz = 1$ и $g(z) = \int_0^z f(z) dz$; C – концентрация имплантированных атомов, ат./см³;

j – плотность тока ионов ион/см²×с; V_p – объем внедренного атома; V_o – объем решетчатого атома $f(x)$ – функция пробега внедряемых ионов; $< S_p >$ – усредненный коэффициент распыления многослойной пленки.

Известно, что при низких температурах и повышенной концентрации подвижных точечных дефектов скорость диффузии увеличивается на много порядков

[1,2], поэтому ионное облучение шэс-пучком ионов может быть использовано для ускорения процессов, лимитируемых диффузией, для которых в противном случае потребовалось бы очень много времени.

На рис.1 в качестве примера представлены зависимости $C(x)$ в поликристаллическом цирконии (рис.1, зависимости 1,2,3 для внедренных атомов Al, Fe, Mo из трехкомпонентной пленки (MoFeAl-Zr) которые иллюстрируют вклад радиационно-стимулированных процессов (зависимость $C(x)$ имеет «пологий» вид) и наблюдается проникновение внедренных Fe, Mo атомов на большие глубины по сравнению с Al.



1,2,3 – экспериментальные данные распределений Al,Fe,Mo;
4,5 – расчетные распределения Fe и Mo атомов

Рис.1. Распределение внедренных атомов Al, Fe, Mo в Zr при ионном перемешивании многослойной пленки MoFeAl-Zr

Проведенные расчеты $C(x)$ по выбранной модели (9), показали удовлетворительное описание процесса проникновения внедренных атомов Fe и Mo на большие глубины (рис.1, зависимости 4 и 5). Однако количественные оценки значительно отличаются (в меньшую сторону) от полученных экспериментальных значений, поэтому в дальнейшем потребуются более детальный анализ процесса перемешивания и уточнения изменений ряда параметров, например, таких как распыление, плотность материалов пленок и подложки, скорость накопления радиационных дефектов, изменение кинематического параметра μ_f .

1. Ф.Ф. Комаров, Ионная имплантация в металлы, Москва: Металлургия, 1990.
2. Р.Бериш, Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Москва: Мир, 1984.
3. Б.А.Калин, Н.В.Волков, Известия вузов. Физика. 9 (2007). 158.
4. Н.В.Волков, Б.А. Калин, Поверхность. 5 (2003) 43.
5. J.P.Biersack, L.G.Haggmark, Nucl. Instr. and Meth. 174 (1980) 257.
6. Н.В.Волков, Б.А. Калин, Поверхность. 5 (2003). 38.
7. P.Sigmund, A.Gras-Marti, Nucl. Instr. Meth., 168 (1980) 389.
8. В.А.Калин, Н.В.Волков, Abstracts of the 6-th International Ural Seminar "Radiation Damage Physics of Materials and Alloys" Snezhinsk. (2007). 19.
9. Б.А.Калин, Н.В.Волков, И.В.Олейников, ФХОМ, 5. (2004). 29.

**УМЕНЬШЕНИЕ АДГЕЗИИ В СТРУКТУРЕ AlN/Si, ИНДУЦИРОВАННОЕ
НИЗКОИНТЕНСИВНЫМ БЕТА-ОБЛУЧЕНИЕМ
DECREASE IN AlN/Si-STRUCTURE ADHESION INDUCED BY LOW-FLUX OF
BETA-IRRADIATION**

А.А. Дмитриевский, Д.Г. Гусева, В.М. Васюков, В.В. Коренков, А.В. Шуклинов
A.A. Dmitrievskiy, D.G. Guseva, V.M. Vasyukov, V.V. Korenkov, A.V. Shuklinov

*Тамбовский государственный университет имени Г.П. Державина,
39200, Интернациональная, 33, Тамбов, Россия, E-mail: aadmitr@yandex.ru*

Studies of low intensity ($I \sim 1.2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) beta-radiation influence upon amorphous 100-nm thick AlN film peeling off silicon substrate (100) upon scratching by a diamond Berkovich tip loaded with linearly growing force were carried out. It was discovered that irradiation with fluence $f = 2,16 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ leads to AlN film peeling off at lower (by 10%) load. Besides, lateral force acting on the scratching indenter is reduced by 40%.

Тонкие пленки нитридов металлов III группы традиционно используются в различных датчиках, оптоэлектронных устройствах, микро- и нанозлектромеханических системах (МЭМС/НЭМС) и в других областях [1]. Одним из перспективных материалов в опто- и микроэлектронике является нитрид алюминия [2]. В большинстве случаев AlN выращивают на монокристаллических подложках Si. Это обусловлено преимуществами интеграции технологии нитридов металлов III группы с дешевой и хорошо отлаженной кремниевой технологией [3].

Для обеспечения надежного функционирования различных изделий на основе многослойных структур важна высокая и стабильная адгезия пленок к подложке. Следует отметить, что комбинация AlN и Si удовлетворяет одному из необходимых для этого условий – близости значений коэффициентов термического расширения. Кроме того, для повышения адгезии обычно используют специальные режимы термообработки. Также известны радиационные и ультразвуковые методы улучшения адгезии.

С другой стороны, для производства многослойных покрытий из разнородных пленок, которые трудно или невозможно выращивать послойно (из-за плохой совместимости), все более активно используют технологию бондинга – диффузионного

сращивания отдельно выращенных пленок. В этом случае их необходимо предварительно снимать с подложки без повреждений. Для этого желательна небольшая энергия адгезии пленки к подложке. В такой постановке задачи большое значение приобретает поиск методов управления адгезией тонкопленочной структуры, в том числе ее ослабления на стадии отделения пленки от подложки. В [4] было обнаружено уменьшение адгезии в структуре Cu/Si, вызванное облучением бета-частицами с флюенсом $f = 2,16 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Бета-облучение с таким же по величине флюенсом вызывает обратимое изменение микротвердости Si [5] и увеличение длины радиальных трещин, образующихся в AlN/Si при внедрении индентора [6]. Это дает основание предполагать возможность уменьшения адгезии в структуре AlN/Si посредством малодозового бета-облучения. Таким образом, целью работы было выяснение возможности и изменения величины адгезии в структуре AlN/Si под действием малодозового бета-облучения.

Исследуемые образцы, представляли собой композицию аморфной пленки AlN толщиной $d = 90\text{-}100 \text{ nm}$ на кремниевой подложке (100). Условия выращивания исследуемых структур были аналогичны [7]. Для облучения образцов использовали источник на основе препарата $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ со средней энергией эмиттируемых электронов 0,20 MeV для ^{90}Sr и 0,93 MeV для ^{90}Y . Параметры облучения соответствовали условию уменьшения адгезии в структуре AlN/Si (интенсивность $I \sim 1,2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, длительность облучения $t_{\text{irr}} = 50 \text{ h}$). Наноиндентирование и царапание пирамидой Берковича осуществляли с использованием микросондовой системы NanoIndenter G200 (фирма MTS NanoInstruments), позволяющей непрерывно регистрировать значения нормальной нагрузки на индентор P , глубины внедрения индентора h и латеральной силы F , действующей на царапающий индентор со стороны материала. Нормальная нагрузка на индентор нарастала линейно со временем ($P = kt$), а горизонтальная скорость перемещения индентора (параллельно поверхности образца) оставалась постоянной $V = 10 \text{ }\mu\text{ m/s}$. Изображения царапин получали с использованием высокоразрешающего двухлучевого электронно-микроскопического комплекса Neon40 (фирмы Carl Zeiss).

На начальных стадиях перемещения индентора (при $h < d$) образующиеся царапины не имеют ярко выраженных нарушений целостности структуры пленки (трещины, отслоения). Увеличение нагрузки на индентор приводит к появлению отслоений аморфной пленки нитрида алюминия от кремниевой подложки (Рис. 1, а). Облучение образцов потоком бета-частиц не приводит к качественным изменениям

вида образующихся царапин. Однако, при царапании предварительно облученных структур процесс отслоения аморфной пленки AlN от кремниевой подложки начинается при меньших нагрузках P_c и, соответственно, при меньших глубинах внедрения индентора h_c . Указанные параметры определялись путем сопоставления ряда значений h и P и длины участка царапины от ее начала до появления отслоений l . Так, в исходных (не облученных) образцах $h_c = 123,5 \pm 3,5$ nm, $P_c = 3,49 \pm 0,12$ mN. После облучения указанные величины принимают значения $111,4 \pm 3,2$ nm и $3,13 \pm 0,09$ mN соответственно. Таким образом эффект облучения достигает ~ 10 %. Кроме того, обнаружено, что предварительное облучение вызывает уменьшение латеральной силы F (Рис. 1, b). Эффект начинает проявляться при глубине внедрения индентора $h \approx h_c \geq d$ и достигает 30 – 40 % при $h \sim 180$ nm.

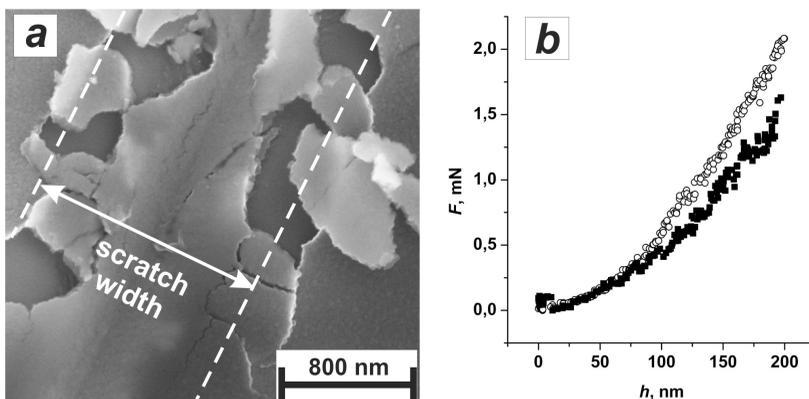


Рис. 2. a) SEM-изображения участка царапин на структурах AlN/Si, b) зависимости латеральной силы F , действующей на царапающий индентор со стороны материала, от глубины внедрения индентора. Белые кружки – исходные (необлученные) структуры AlN/Si, черные квадратики – структуры AlN/Si, предварительно облученные бета-частицами с флюенсом $f = 2,16 \times 10^{10}$ cm⁻².

Переходя к обсуждению, отметим, что облучение бета-частицами с указанными выше параметрами модифицирует дефектную подсистему тонких приповерхностных слоев. Для монокристаллов кремния их толщина составляет значение $\approx 2 - 3$ μm [8], несмотря на то, что средний проективный пробег электронов с энергией $\sim 0,5$ MeV в кремнии больше на 2 порядка величины. Градиентное распределение вторичных радиационных дефектов в приповерхностных слоях кремния, наблюдаемое при низкоинтенсивном бета-облучении, по-видимому, приводит к изменению адгезионных характеристик, и, как следствие, к облегченному отслаиванию пленки AlN. Важно

отметить, что низкоинтенсивное бета-облучение не изменяет микромеханических свойств (нанотвердость H) самой пленки AlN, о чем свидетельствуют данные [7]. Не останавливаясь на характерных особенностях поведения зависимостей $H(h)$ полученных на исходных и облученных структурах AlN/Si при малых глубинах внедрения индентора ($h \leq d$), поскольку они достаточно подробно обсуждались в [6], отметим их подобие. То есть, облучение не вызывает заметных изменений нанотвердости пленки AlN. Это является принципиально важным условием для практического использования обнаруженного явления с целью уменьшения адгезии пленки AlN к кремниевой подложке, не повреждающего отделения пленки и последующего ее использования при формировании гетероструктур, например, с привлечением технологии бондинга.

В заключение еще раз отметим, что методом царапания с линейно нарастающей во времени нагрузкой обнаружено уменьшение сил связи аморфной пленки нитрида алюминия с кремниевой подложкой, индуцируемое низкоинтенсивным предварительным малодозовым ($f = 2,16 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) бета-облучением. У наблюдаемого эффекта могут быть два следствия. Во -первых, полученные данные могут быть использованы в технологиях бондинга и получения нано-пленок и нано-фольг. Во -вторых, они свидетельствуют о необходимости учета возможного ослабления адгезии в результате ионизирующего облучения гетероструктур (даже со столь низкой интенсивностью и малым флюенсом), которому система может быть подвергнута преднамеренно или случайно.

Исследование частично выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-02-04797 а.

- [1] Springer Handbook of Nanotechnology. Ed. Bharat Bhushan. Springer. 2010.
- [2] Electroceramic-based MEMS: fabrication-technology and applications. Ed. by Nava Setter Springer. 2005.
- [3] M.A. Fraga, H. Furlan, R.S. Pessoa, M. Massi, *Microsyst. Technol.* 20 (2014) 9.
- [4] A.A. Dmitrievskiy, A.V. Shuklinov, A.R. Lovtsov, E.Yu. Isaeva, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 7 (2013) 463.
- [5] Yu.I. Golovin, A.A. Dmitrievskii, N.Yu. Suchkova, *Physics of the Solid State*, 48 (2006) 279.
- [6] A.A. Dmitrievskiy, N.Yu. Efreмова, E.M. Vihlyayeva, V.V. Korenkov, A.V. Shuklinov, M.V. Badylevich, Yu.G. Fedorenko, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 74 (2010) 209.
- [7] M. Badylevich, S. Shamuilia, V.V. Afanas'ev, A. Stesmans, Y.G. Fedorenko, C. Zhao, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 093713.
- [8] A.A. Dmitriyevskiy, *Russian Physics Journal*, 56 (2013) 942.

**ФОРМИРОВАНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ НАНОПЛЕНОК НА
ПОВЕРХНОСТИ GaAs ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ
ИОНАМИ Na⁺ И Al⁺**

**FORMATIONS THREE-COMPONENTIAL NANOFILMS ON SURFACE GaAs AT
BOMBARDMENT BY LOW-ENERGY Na⁺ AND Al⁺ IONS**

С.Б. Донаев¹, Э. Раббимов², А.К. Ташатов³, Д.А. Ташмухамедова¹

S.B. Donaev¹, E. Rabbimov², A.K. Tashatov², D.A. Tashmuhamedova¹

¹*Кафедра «Теоретическая электротехника и электронные технологии», Ташкентский
государственный технический университет, ул. Университетская, 2. г. Ташкент,*

Узбекистан, e-mail: scientist3001@rambler.ru

²*Джиззахский политехнический институт, Узбекистан*

³*Каршинский государственный университет, Узбекистан*

Investigated electronic properties of a surface nanofilms Ga_{1-x}Me_xAs, created in blanket of GaAs/Ge (111) by implantation of ions in a combination with annealing. Defined density of a states valence electrons and parameters of energy bands of three-componential nanofilms.

Трехкомпонентные гетероэпитаксиальные слои типа Al – Ga – As, In – Ga – As и Ga – In – P выращенные на поверхности GaAs в настоящее время хорошо изучены, что связано с широким применением их в различных приборах микро- и оптоэлектроники [1 – 3]. Особый интерес представляют многослойные МЛЭ с структуры – Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs, кристаллическая структура и параметры решетки которых хорошо согласуются друг с другом. Расчеты в работе [4, 5] показали, что тетрагональный твердый раствор Al_xGa_{1-x}As должен быть непрямозонным при $x \leq 0,4 - 0,45$ и прямозонным при $x > 0,45$. Таким образом в зависимости от значения x могут существенно меняться оптические, электрические и др. свойства эпитаксиальных структур. Известно [1], что в процессе МЛЭ – роста однородные полупроводниковые пленки формируются начиная с толщины 100 – 150 Å. В создании приборов опто- и наноэлектроники нового поколения большой интерес представляет получение упорядоченных трехкомпонентных структур на основе соединений A³B⁵ с толщиной

менее 50 – 100 Å. Одним из перспективных методов получения таких пленок является ионная имплантация в сочетании с отжигом [6, 7].

Данная работа посвящена получению нанопленок типа $Ga_{1-x}Me_xAs$ на поверхности GaAs методом ионной имплантации в сочетании с отжигом. Исследования проводились с использованием методов: оже-электронной спектроскопии (ОЭС), растровой электронной микроскопии (РЭМ), дифракции быстрых электронов (ДБЭ), ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) и снятием зависимостей коэффициентов вторично-электронной эмиссии (КВЭЭ). Для определения профиля распределения атомов по глубине проводился послойный оже-анализ, путем распыления поверхности образца ионами Ar^+ с энергией 3 кэВ при угле падения $\sim 85^\circ$ относительно нормали, скорость травления составляла $\sim (5 \pm 1)$ Å/мин. Ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры снимались при энергиях фотонов $h\nu \approx 10.8$ эВ. Источником фотонов служила стандартная газоразрядная водородная лампа. РЭМ изображения сняты на стандартной установке типа SUPRA – 40. Техника и методика экспериментов подробно описана в [8]. Спектры фотоэлектронов, полученных после отжига GaAs/Ge(111), имплантированного ионами натрия и алюминия с энергией $E_0 = 1$ кэВ при дозе $D = 6 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$ приведены на рис. 1. После отжига при $T = 700 - 800$ К в случае ионов Na^+ образовался соединения типа $Ga_{0,4}Na_{0,6}As$, а в случае ионов Al^+ – $Ga_{0,5}Al_{0,5}As$.

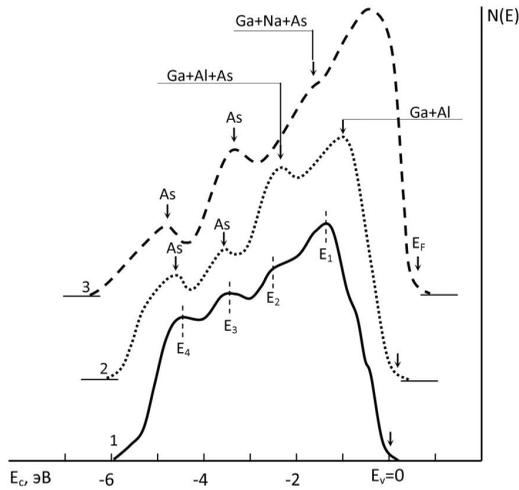


Рис. 1. Фотоэлектронные спектры: 1 – пленки чистого GaAs/Ge (111); 2 – нанопленок $Ga_{0,5}Al_{0,5}As/GaAs$ (111) с $\theta = 40^\circ$; 3 – нанопленок $Ga_{0,4}Na_{0,6}As$.

На спектре GaAs, отчетливо проявляются четыре пика обусловленные возбуждением электронов из s – состояний As и p – состояний Ga и As, а также обнаруживаются особенности вблизи E_4 , обусловленные поверхностными состояниями. Образование трехкомпонентных соединений приводит к следующим изменениям:

Положение основного пика E_1 смещается в сторону больших энергий и его ширина существенно увеличивается. Можно полагать, что в случае Al в формировании этого пика участвуют 4p – электроны Ga и 3p – электроны Al, а в случае Na – 4p электроны Ga и 3s – электроны Na. Положение пика E_2 обусловленного расщеплением p – состояний Ga, Al, Na и As смещается в сторону больших энергии. Положение пиков мышьяка E_3 и E_4 заметно не изменяется только происходит заметное изменение их интенсивностей. Изменяя энергию ионов Al и Na в интервале 0,5 – 5 кэВ можно было получить однородные трехкомпонентный пленки $Ga_{0,5}Al_{0,5}As$ с толщиной θ от 20 – 25 Å до 60 – 70 Å. На основе анализа спектров фотоэлектронов определены параметры энергетических зон нанопленок различной толщины (таблица 1).

Таблица 1.

Параметры энергетических зон нанопленок $Ga_{0,5}Al_{0,5}As$ и $Ga_{0,4}Na_{0,6}As$

Исследуемый объект	Толщина θ , Å	E_V , эВ	E_g , эВ	χ , эВ
GaAs/Ge (111), n – тип	500	5,1	1,4	3,7
$Ga_{0,5}Al_{0,5}As/GaAs$	20 – 25	5,4	2,3	3,1
	35 – 40	5,3	2,1	3,2
	50 – 60	5,3	2,1	3,2
$Ga_{0,4}Na_{0,6}As/GaAs$	35-40	5,3	1,9	3,6

- [1] Л.Ченг, К.Плог, Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / пер. с англ. под ред. Ж.И.Алферова, Ю.В.Шмарцева. М: Мир, 1989. 582 с.
- [2] В.В.Золотарев, А.Ю.Лешко, А.В.Лютетский, Д.Н.Николаев, Н.А.Пихтин и др., Физика и техника полупроводников. 47 (2013) 124.
- [3] С.А.Ваганов, Р.П.Сейсян, Физика и техника полупроводников. 45 (2011) 104.
- [4] S.Laref, S.Mec-abih, B.Abbag, B.Bouhaf, A.Laref, Physica B. 396 (2007) 169.
- [5] Su-Huai Wei, A.Zunger, Phys. Rev. B. 39 (1989) 700.
- [6] Х.Х.Болтаев, Д.А.Ташмухамедова, Б.Е.Умирзаков, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 4 (2014) 24.
- [7] В.Е.Umirzakov, D.A.Tashmukhamedova, M.K.Ruzibaeva, A.K.Tashatov, S.B.Donaev, V.B.Mavlyanov, Technical Physics. 58 (2013) 1383.
- [8] Б.Е.Умирзаков, М.Т.Нормурадов, Д.А.Ташмухамедова, А.К.Ташатов, Наноматериалы и перспективы их применения. Ташкент: MERIYUS, 2008. 256 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ НАКОПЛЕНИЯ ДЕЙТЕРИЯ В БЕРИЛЛИИ ПРИ
ОБЛУЧЕНИИ МОЩНЫМИ ИМПУЛЬСНЫМИ ПОТОКАМИ ПЛАЗМЫ
INVESTIGATION OF DEUTERIUM RETENTION IN BERYLLIUM UNDER HIGH
FLUX PULSED PLASMA IRRADIATION**

В.С. Ефимов¹, Ю.М. Гаспарян¹, А.А. Писарев¹, И.Б. Куприянов², Н.П. Порезанов²
V.S. Efimov, Yu.M. Gasparyan, A.A. Pisarev, I.B. Kupriyanov

*¹Кафедра 21 «физика плазмы», Национальный Исследовательский Ядерный
Университет МИФИ, Каширское шоссе 31, Москва, Россия, e-mail:
evitaliy2005@yandex.ru*

*²ОАО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт
неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара», Москва, Россия*

Deuterium accumulation in beryllium with pulsed power plasma flows irradiation was investigated by means of thermal desorption spectroscopy. Two grades of beryllium (TGP-56FW and S-65C) were analyzed in this work. Deuterium desorbed mainly in the temperature region of 800÷1400 K with a maximum around 1200 K. Deuterium retention in S-65C beryllium grade was three times higher than in TGP-56FW.

Первая стенка строящегося токамака ИТЭР будет защищена бериллиевыми тайлами. Одним из критических вопросов для успешной работы ИТЭР является его устойчивость к мощным импульсным нагрузкам (ЕЛМ'ы и срывы). В ходе таких событий на поверхности обращенных к плазме элементов может происходить плавление и испарение материала, движение вещества по поверхности, образование трещин и другие модификации поверхностного слоя [1]. Несмотря на огромную температуру поверхности в ходе таких процессов, в [2] было показано, что внедренные в ходе нагрузки частицы дейтерия частично удерживаются в поверхностном слое. С точки зрения безопасности работы реактора, важным является вопрос накопления изотопов водорода в стенке реактора в ходе таких процессов, а также в продуктах эрозии, так как по оценкам [3] эрозия материала в ходе таких процессов может стать одним из основных источников пыли. Суммарное количество расплавленного и испаренного материала в ходе одного срыва по оценкам [3] в ИТЭР может достигать нескольких килограмм Ве.

Моделирование таких импульсных нагрузок проводится на установке КСПУ-Ве [4]. В данной работе проводилось исследование термодесорбции дейтерия из продуктов эрозии, образующихся под действием плотных плазменных потоков, для различных марок бериллия (ТГП-56ПС и S-65C).

Бериллиевые мишени, исследованные в данной работе облучались на установке КСПУ-Ве импульсами с энергией $0,5 \div 1,0$ МДж/м², длительность импульсов составляла 0,5 мс. Количество импульсов варьировалось для каждого материала от 10 до 100, варьировалась также базовая температура мишени перед импульсом (250, 500 °С). При таких условиях происходит плавление поверхностного слоя бериллия, интенсивная эрозия и движение значительной массы вещества по поверхности. Движение материала происходит в сторону от центра струи плазмы, но, тем не менее, из-за того, что угол падения составляет 60 градусов, растекание материала имеет определенную направленность. Помимо затвердевшего после расплавления объема материала, на поверхности имелось множество затвердевших капель бериллия. Капли соответствуют расплавленному материалу из области плазменной струи, выброшенному в ходе взаимодействия на периферию. Эти капли были собраны для дальнейшего изучения с помощью электронной микроскопии и термодесорбционной спектроскопии (ТДС).

С каждой мишени для термодесорбционных измерений отбиралось несколько образцов (капель) размером от 5 до 50 м³. Перед проведением ТДС образцы взвешивались, после ТДС образцы взвешивались повторно для определения потери массы.

Термодесорбционная спектроскопия для образцов проводилась на сверхвысоковакуумной установке ТДС-Ве [2]. Установка имеет остаточное давление в камере измерений $< 10^{-8}$ мбар. Образцы в камеру вводятся через шлюз с независимой откачкой, что позволяет иметь низкий фоновый сигнал. Температура образцов измерялась вольфрам-рениевой термопарой. Нагрев образцов проводился со скоростью 0,5 К/с до температуры 1450 К. Поток газовой выделенной массы измерялся квадрупольным масс-спектрометром. Калибровка сигнала проводилась после каждого эксперимента.

На рис. 1 приведены ТДС спектры для двух марок бериллия ТГП-56 и S-65С, облученных 40 выстрелами при базовой температуре 500 °С. Можно видеть, что газовыделение дейтерия происходит при температурах 800 – 1400 К. Максимум газовыделения для всех образцов находится вблизи температуры 1200 К. На спектрах для образцов марки S-65С более выражена «низкотемпературная» часть спектра 800÷1100 К, в этом диапазоне обычно наблюдается дополнительный пик или плечо на спектрах термодесорбции. Газовыделение из образцов марки ТГП-56ПС в большей степени сконцентрировано вблизи максимума газовыделения, и «низкотемпературная» часть спектра 800÷1100 К значительно меньше выражена. Поэтому можно

предположить наличие дополнительных ловушек или заметно большую концентрацию ловушек определенного типа в образцах марки S-65C.

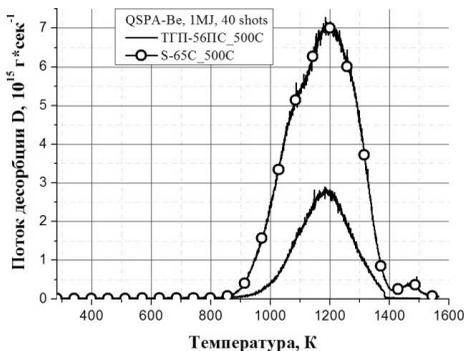


Рис.1. Спектры термодесорбции D₂ из образцов бериллия ТТП-56 и S-65C после воздействия 40 импульсов деитериевой плазмы с энергией 1 МДж/м² и длительностью импульса 0,5 мс

При переходе к базовой температуре облучения 250 °С структура спектра слабо меняется. Основное газовыделение по-прежнему происходит при температурах 800 – 1400 К. На некоторых спектрах появляются более низкотемпературные пики с максимумом при 700 К, но их амплитуда всегда много меньше основных пиков.

Анализ интегральных зависимостей осложняется большим разбросом в экспериментальных данных. Даже для одинаковых по размеру образцов, облученных в одной серии выстрелов, разброс может быть довольно велик. Это объясняется особенностями получения образцов. Каждый образец представляет собой уникальную историю передвижения по поверхности и изменения температуры в ходе облучения. Поэтому большой разброс экспериментальных данных, в целом, можно было ожидать. Интересно также, что разные образцы в ходе ТДС-эксперимента теряли различное количество массы. Часть образцов практически не теряла массы, отдельные образцы теряли до 20 % начальной массы. Тем не менее, была проведена оценка концентрации захваченного количества дейтерия, а также сделаны ряд качественных наблюдений.

На рис.2 представлены данные о накоплении дейтерия, нормированные на массу образцов, для экспериментов с базовой температурой облучения 500 °С. Несмотря на значительный разброс данных, можно видеть, что накопление дейтерия в образцах марки S-65C всегда больше, чем в образцах марки ТТП-56ПC. В среднем, накопление дейтерия в образцах марки S-65C в три раза больше. Концентрация дейтерия в

продуктах эрозии бериллия, рассчитанная из плотности бериллия $1,85 \text{ г/см}^3$, составила для различных образцов $D/Be = 10^{-5} \div 10^{-4}$.

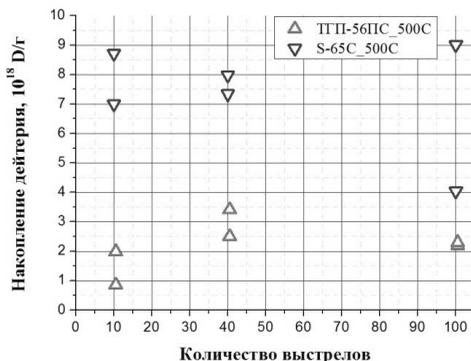


Рис.2. Зависимость накопления дейтерия (с учетом HD и нормировки на массу образца) в продуктах эрозии бериллия от количества выстрелов

Уменьшение базовой температуры до $250 \text{ }^\circ\text{C}$ в экспериментах с бериллием марки ТП-56ПС приводит к увеличению накопления дейтерия, в среднем, в два раза.

Зависимость от количества выстрелов менее очевидна. На основании имеющихся данных, можно только сказать, что зависимость от количества выстрелов довольно слабая. Вероятно даже некоторое уменьшение при максимальном количестве импульсов. Этого можно ожидать, если предположить, что сформированные на поверхности капли, нагреваются до температуры плавления в ходе каждого выстрела. Можно также предположить, что более заметная зависимость накопления дейтерия от числа импульсов будет наблюдаться не для продуктов эрозии, а при анализе накопления дейтерия в объеме материала. Такие эксперименты будут проводиться в дальнейшем.

Список литературы:

- [1] I. Kupriyanov et al., Experimental Simulation of Beryllium Damage Under Intense Transient Plasma Loads, Proc. 24th IAEA Int. Conference on Fusion Energy, Oct. 8-12, 2012, San Diego, USA, IAEA, FUSION ENERGY CONFERENCE 543_ITRP 509, p. 1-8, Vienna, Austria, 2013.
- [2] Kupriyanov I., N. Porezanov, G. Nikolaev, et al. Fusion Science and Technology. 2014, v.66, is.1, p. 171-179.
- [3] M. Lehnen, K. Aleynikova, P.B. Aleynikov, et al. J. Nucl. Mater. (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.10.075>.
- [4] D. Kovalenko et al., Physica Scripta, T145 (2011) 014065 (4pp).

**ЭФФЕКТЫ ИОНИЗАЦИИ В ИМПЛАНТИРОВАННЫХ СТРУКТУРАХ SiO₂/Si
ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ α-ЧАСТИЦ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ**
**IONIZATION EFFECTS IN IMPLANTED SiO₂/Si STRUCTURES UNDER HIGH-
ENERGY α-PARTICLES IMPACT**

А.Ф. Зацепин¹, Е.А. Бунтов¹, А.И. Слесарев¹
A.F. Zatsepin¹, E.A. Buntov¹, A.I. Slesarev¹

¹*Физико-технологический институт, Уральский федеральный университет, 620002,
ул. Мира 19, г. Екатеринбург, Россия, e-mail: a.f.zatsepin@urfu.ru*

The ionization effects in both virgin and ion-implanted silica-silicon structures, taking place under high-energy α -radiation are studied by means of thermally stimulated electron emission (TSEE) and luminescence. The TSEE results reveal noticeable effects of traps charging in oxide layer. Materials under study may find application in skin dosimetry.

Воздействие ионизирующих излучений является важнейшей проблемой, препятствующей работе персонала и электронного оборудования в условиях агрессивной окружающей среды. Учет эффектов облучения требует надежных средств измерения поглощенной дозы как в приповерхностных, так и в объемных слоях органических и неорганических материалов. При этом точная оценка дозы в различной радиационной обстановке требует наличия оптимальных детекторов, рассчитанных на специфический тип излучения и диапазон энергий. В промышленных условиях основной угрозой становятся рентгеновское и гамма-излучение. Особую опасность в космической среде представляют высокоэнергичные заряженные частицы, такие как протоны, ядра гелия (α -частицы) и более тяжелые ионы. Основным источником подобного излучения является активность солнца, длительность и сила которой трудно предсказуема. Типичный диапазон энергий частиц составляет от единиц до сотен МэВ [1].

Диоксид кремния является актуальным объектом фундаментальных и прикладных исследований. Многочисленные работы были посвящены воздействию ионизирующих излучений на объемный SiO₂ [2], в то время как радиационные свойства низкоразмерных систем изучены недостаточно. Подобные исследования могут обеспечить глубокое понимание радиационно-индуцированных процессов в наноразмерных системах, включая образование и перезарядку точечных дефектов. При этом дефекты и примесные атомы в матрице оксида с целью повышения чувствительности могут создаваться заранее ионно-лучевыми методами. Путем подобных структурных и морфологических изменений могут быть приготовлены

комбинированные структуры, сочетающие возможности термолуминесцентных(эмиссионных) и полупроводниковых детекторов ионизирующих излучений.

Настоящая работа посвящена исследованию процессов ионизации и дефектообразования в структурах SiO_2/Si под воздействием α -частиц высоких энергий. Образцами для исследования были выбраны пленки диоксида кремния толщиной 800 нм, выращенные на кремниевой подложке, исходные и подвергнутые ионной имплантации. Пленки облучались потоком α -частиц источника Pu^{238} с энергией 5.5 МэВ и активностью 10 кБк в течение двух суток. Общая поглощенная доза составляла 0.5-1 Гр.

Проникновение ионов He^{2+} моделировалось средствами программы SRIM 2012 (рис. 1). Средняя глубина распределения ионов составила 28 мкм. При этом пик потерь энергии на ионизацию атомов мишени располагается на глубине 26 мкм. Практически все ионы проникают в кремниевую подложку. В то же время расход энергии каждой частицы на ионизацию в пленке SiO_2 составляет около 14 эВ на ангстрем, что может обеспечить эффективную перезарядку центров захвата по всей глубине пленки.

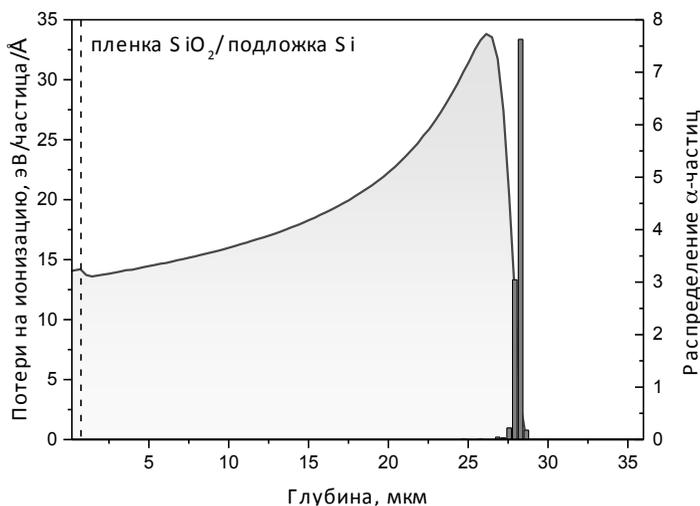


Рисунок 1 – Распределение α -частиц по глубине (диаграмма) и профиль потерь энергии на ионизацию атомов мишени (сплошная линия).

Экспериментальным подтверждением процессов перезарядки служит кривая термостимулированной электронной эмиссии (ТСЭЭ) облученной структуры, представленная на рис. 2. Более слабый максимум около 340 К вероятно имеет адсорбционную природу. Пик ТСЭЭ в области 375 К может быть связан со структурными разупорядочением пленки, в частности с дефектными центрами типа E'_{S} [3] и потенциально может быть использован для измерения дозы α -излучения, поглощенной в поверхностном слое пленки SiO_2 .

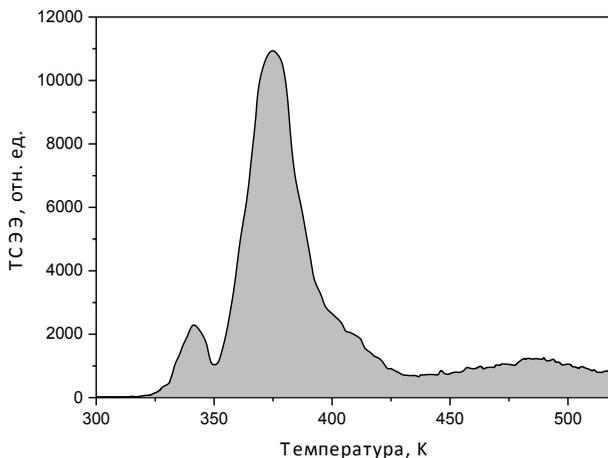


Рисунок 2 – Кривая ТСЭЭ облученной потоком α -частиц пленки SiO_2 на кремниевой подложке.

Полученные результаты расчетов и экспериментальные зависимости термостимулированной эмиссии указывают на активное протекание процессов ионизации атомов кремниевой и кислородной подрешеток структуры SiO_2/Si . Дополнительная ионно-лучевая модификация приповерхностных слоев оксида обеспечивает возможность создания нанокompозитных материалов с повышенной чувствительностью для комбинированных детекторов скин-дозиметрии α -излучения.

Результаты работы были получены в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и образования Российской Федерации № 3.2016.2014/К.

1. L.D. Stephens Jr., W. Lawrence, Townsend, Acta Astronautica 56 (2005) 969–974.
2. J.A. Ruller, E.J. Friebele, J. Non-Cryst. Sol. 136 (1991) 163–172.
3. A.F. Zatsepin, J. Non-Cryst. Sol. 353 (2007) 590–593.

**ПОВРЕЖДЕНИЯ ТОНКОЙ ПЛЕНКИ КАРБИДА КРЕМНИЯ ВАКАНСИОННО-
ГАЗОВЫМИ ДЕФЕКТАМИ**
**DAMAGE THIN LAYER FILM SILICON CARBIDE DUE TO VACANCY-GASEOUS
DEFECTS**

Г.И. Змиевская¹, А.Л. Бондарева¹
G.I. Zmievszkaya¹, A.L. Bondareva¹

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН, Миусская пл., д.4, Москва, Россия*

Kinetic equations in partial derivatives were solved and kinetic distribution functions of implanted clusters versus their sizes and depth of gas penetration into lattice determined. Lattice deformation is associated with vacancy-gaseous pores appearance at initial time period of phase transitions under radiation irradiation. Methods of solution and results of computer simulation are discussed.

Кинетическая модель имплантации ионов газа в кристаллическую решетку описывается уравнениями Колмогорова-Феллера и Эйнштейна-Смолуховского в частных производных относительно функций распределения /ФР/ по размерам кластеров дефектов и координатам объема образца и времени [1-4]. Модель физических процессов образования зародышей пор в твердом теле формирует нелинейные коэффициенты уравнений, они зависят от ФР кластеров зародышей вакансионно-газовых пор [1]. На основе свойств Винеровских случайных процессов и стохастических дифференциальных уравнений /СДУ/ Ито-Стратоновича [4-6] для стохастических динамических переменных (уравнения стохастического аналога) модели фазового перехода на стадии зародышеобразования (размер кластеров зародышей, координаты). Реализованы устойчивые численные алгоритмы решения систем СДУ [3] применительно к карбиду кремния [7,8], перспективному полупроводниковому материалу. В численном эксперименте исследованы процессы имплантации ионов на характерных временах порядка микросекунд в расчетной области с размерами ~500 нм в условиях "открытой" физической системы - потока инертного газа с энергиями порядка 5-20 кэВ. Модель физических процессов образования зародышей пор в твердом теле формирует нелинейные коэффициенты уравнений, они зависят от ФР кластеров зародышей, т. е. являются функционал-коэффициентами [3], а решение отражает квазилинейные свойства неравновесной стадии фазового перехода. Модификация устойчивого численного метода решения

квазилинейных СДУ, моделирующих нелинейную стадию фазового превращения в облачаемом материале, то есть методы семейства Розенброка, использованы при расщеплении решения уравнения Колмогорова модели флуктуационной стадии фазового перехода (зародышеобразования) по физическим процессам (на кластеризацию и броуновское движение центров масс кластеров).

Уравнение Колмогорова-Феллера для кластеризации формулируется относительно ФР зародышей блистеров по размерам (g) $f_r(g, t)$ в точке в точке с декартовыми координатами \vec{r} , $(|\vec{r}| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2})$ объема решетки:

$$\begin{aligned} \partial f_r(g, t) / \partial t &= L_1 f_r(g, t) + L_2 f_r(g, t) + S_\alpha + \Omega_{bv}, \\ f_r(g, 0) &= f_{0g}, \quad df_r(g, t) / dg|_{g=2} = 0, \quad f_r(g, t)|_{g < 2} = 0, \quad g > 2 \end{aligned} \quad (1)$$

$$L_1 = \partial (D_g(f(g, \vec{r}, t)) \cdot (\partial f_r(g, t) / \partial g)) / \partial g, \quad L_2 = \frac{1}{kT} \partial (D_g(f(g, \vec{r}, t)) f_r(g, t) \cdot (\partial \Delta \Phi(g, \vec{r}, t) / \partial g)) / \partial g$$

Постоянный поток инертного газа образует $S(f_r)$ – источник частиц, формирующих зародыш, f_r ФР мономеров газа и/или вакансий, g – размер блистера, измеряемый в единичных несжимаемых объемах атомов ксенона, Ω_{bv} оператор столкновения и рекомбинации блистеров и вакансий, T – температура слоя, k – постоянная Больцмана $D_g(f(g, \vec{r}, t))$ · функционал-коэффициент диффузии в пространстве размеров зависит от частоты колебаний атома решетки и её упругих свойств. $\Delta \Phi(g, \vec{r}, t)$ – функционал-коэффициент уравнения (1), энергия Гиббса образования зародыша [1-3].

Броуновское движение вакансионно-газовых дефектов в кристаллической решетки описывается уравнением Эйнштейна-Смолуховского относительно ФР зародышей по их расположению в решетке $f_g(\vec{r}, t)$:

$$\begin{aligned} \partial f_g(\vec{r}, t) / \partial t &= L_3 f_g(\vec{r}, t) + L_4 f_g(\vec{r}, t) - Q \end{aligned} \quad (2)$$

$$L_3 = \partial \left[D_r(\vec{r}, t) \cdot (\partial f_g(\vec{r}, t) / \partial \vec{r}) \right] / \partial \vec{r}, \quad L_4 = -\partial \left[f_g(\vec{r}, t) \cdot \vec{F}(\vec{r}, t) / (M_g \gamma) \right] / \partial \vec{r},$$

$$f_g(\vec{r}, t)|_{t=0} = f_{0r}, \quad f_g(\vec{r}, t)|_{x=x_{left}} = f_g(\vec{r}, t)|_{x=x_{right}}, \quad f_g(\vec{r}, t)|_{y=y_{left}} = f_g(\vec{r}, t)|_{y=y_{right}},$$

где $f_g(\vec{r}, t)$ – функция распределения броуновских частиц с массой M_g по координатам кристаллической решетки, \vec{r} – радиус-вектор кластера в ортогональной системе координат ($r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$) в расчетной области, Q – сток мономеров и блистеров

(межфазная, облучаемая, необлучаемая границы). $F_x = -\frac{\partial U(x, y, z)}{\partial x}$, здесь $U(x, y, z)$ -

потенциал коллективного косвенного упругого взаимодействия пор между собой через акустические фононы решетки и фриделевские осцилляции плотности электронов решетки, с границами и дефектами решеток. $D_r(\vec{r}; t)$ функционал-коэффициент диффузии в пространстве кристаллической решетки.

На рис. 1 а,б представлена цветная визуализация поверхности равных значений ФР по размерам неточечных газонаполненных дефектов в фазовом пространстве «размер кластера-время», образовавшихся в единице объема карбида кремния под действием ионной имплантации Xe^{++} с энергией 5 кэВ, доза облучения 10^{16} см^{-2} , температура 1550К и плотность дефектов. При построении данного графика использовалось 10^6 СДУ («траекторий» случайного процесса), временной шаг алгоритма $5 \cdot 10^{-7}$ с, число шагов 10^3 , время окончания расчета соответствует 0.5 мс. График построен для модели, не учитывающей разрывы связей решетки при росте газонаполненного дефекта, шкала соответствия цвета и значений функции распределения приведена в правой части рисунка. Изменение концентрации неточечных дефектов в материалах слоев SiC/Mo для физических параметров, указанных выше и соответствующих физическим параметрам, при которых получен рис. 1, приведено на рис. 2. Т.е. на рис. 2 представлена цветная визуализация, указывающая на структуры дефектов в двухслойном образце с размерами 240 нм x 240 нм x 240 нм в конечный момент времени расчета. При этом толщина карбида кремния 120 нм. Формирование протяженных структур дефектов происходит в результате броуновского движения центров масс неточечных дефектов, здесь, вызванное действием косвенных упругих сил [1]. При облучении двухслойного образца карбид кремния/молибден структуры дефектов наблюдаются в облучаемом слое, в необлучаемом слое преобладают одиночные неточечные дефекты, структуры которых формируются самосогласованно с изменением потенциалов взаимодействия со временем. Разработанные алгоритмы [1-8] решения систем СДУ позволяют проводить исследования неравновесных процессов, рассматривать кинетические ФР и рассчитывать интегральные характеристики состояния среды как моменты от ФР, такие как пористость, напряжения и др. Флуктуационная неустойчивость процесса кластеризации обращает внимание на выбор начальных параметров потока газа, формирующего пористость. Установлена толщина защитного слоя карбида кремния,

задерживающего поток неточечных дефектов. ФР зародышей по размерам при внедрении радиационных потоков заданной дозы может использоваться как характеристика фазового перехода, отражая фундаментальные свойства процесса. Работа частично поддержана грантами РФФИ 14-01-00787, 15-01-05052 и программой ОМН РАН 3.

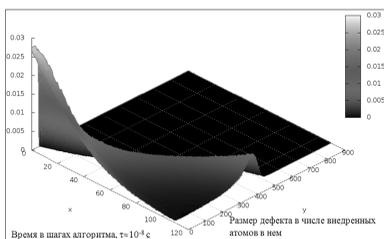


Рис. 1 Цветная визуализация поверхности равных значений ФР по размерам неточечных газонаполненных дефектов, образовавшихся в карбиде кремния под действием ионной имплантации Xe^{++} с энергией 5 кэВ, доза облучения 10^{15} см^{-2} , температура 1550К в течение начальной стадии фазового перехода 1-го рода кластеризации зародышей.

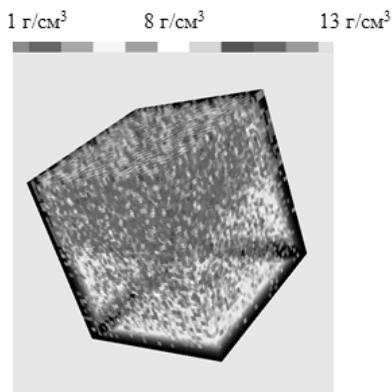


Рис. 2 цветная объемная визуализация изменения плотности дефектов в двухслойном образце SiC/Мо при условиях численного эксперимента рис.1.

1. Zmievskaia G.I., Bondareva A.L., Levchenko V.D. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. P. 4842.
2. Змиевская Г.И., Бондарева А.Л. // Доклады Академии Наук, Москва, изд-во "Наука", 2005, том 401, № 4, с. 471-475
3. Змиевская Г.И., Аверина Т.А., Бондарева А.Л. // Applied Numerical Mathematics. 2015 pp. 15-29 DOI information: 10.1016/j.apnum.2014.05.006
4. Змиевская Г.И., Бондарева А.Л. // Изв. АН. Сер. физ. 2004. Т. 68. № 3. С. 336.
5. Бондарева А.Л., Змиевская Г.И. //Journal of Surface Investigation. Xray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2014, Vol. 8, No. 3, pp. 588–594.
6. Змиевская Г.И., Бондарева А.Л., Савченко В.В. // Defect and Diffusion Forum. 2014. V. 353. 148-152
7. Бондарева А.Л., Змиевская Г.И., Левченко Т.В. //Journal of Physics: Conf. Series (25th IUPAP Conf. on Computational Physics (CCP2013)). 2014. V. 510. 012010
8. Змиевская Г.И., Савченко В.В., Бондарева А.Л. // ISEEE 2014 Proc. 2014 Intern. Conf. On Inf. Science, Electronics and Electrical Engineering, 2014 Sapporo City, Hokkaido, Japan. 2014. pp. 1015-1019

**ВЛИЯНИЕ ПОТЕНЦИАЛА СМЕЩЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОКРЫТИЯХ НИТРИДА ТИТАНА
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ИММЕРСИОННОЙ
ИМПЛАНТАЦИИ**
**INFLUENCE OF PULSED BIAS ON STRUCTURE AND ELEMENT DISTRIBUTION
IN TITANIUM NITRIDE THIN FILM DEPOSITED BY ARC ION PLATING**

Е.Б. Кашкаров¹, Н.Н. Никитенков¹, Ю.И. Тюрин¹, М.С. Сыртанов¹, Чжан Ле¹
E.B. Kashkarov¹, N.N. Nikitenkov¹, Yu.I. Tyurin¹, M.S. Syrtanov¹, Zhang Le¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр.
Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050, e-mail: ebk@tpu.ru

TiN thin films were deposited on the well-polished 12X18H10T steel using arc ion plating technique. The influence of bias voltage on the structure and element distribution was investigated. The results revealed that the deposited TiN film are crystalline and the preferred (111) orientation was observed as bias increased. Moreover, Ti/N ratio and the quantity and size of microparticles decreased with the increase in bias voltage from -100 to -300 V.

Введение

Покрyтия н итрида титана (TiN) получили широкое применение в различных отраслях промышленности : в качестве покрyтий для режyщего инструмента, коррозионно-стойких покрyтий , в биомедицинских целях для имплантантов и др., благодаря своей износостойкости, твердости и химической стойкости [1].

Наиболее популярный метод нанесения покрyтий TiN является метод плазменно-иммерсионной имплантации (ПИИ), характеризующийся высокой плотностью и адгезией покрyтий . Известно, что качество покрyтий в данном методе определяется различными параметрами , такими как ток дyги, давление , потенциал смещения и др. Наиболее эффективным параметром является смещение , ускоряющее ионы плазмы в камере, что приводит к изменению как структуры, так и механических свойств покрyтий. Известный недостаток к данному методу заключается в присутствии микрокапельной фракции в получаемом покрyтии [2, 3]. Для борьбы с микрокапельной фракцией используются различные методы , в частности используются плазменные фильтры (в данной работе используется фильтр, разработанный авторами работы [4]). Кроме того, в ряде работ [5, 6] наблюдается уменьшение микрокапельной фракции за счет подачи импульсного потенциала смещения на подложку. При этом влияние потенциала смещения на распределение элементов в покрyтии нитрида титана, полученном методом ПИИ с применением плазменного фильтра, не было достаточно исследовано. Кроме того, данные по влиянию потенциала смещения на структуру и свойства покрyтий TiN отличаются от случая к случаю, даже при нанесении покрyтий в одинаковых режимах.

Схема эксперимента

Для исследований были подготовлены образцы нержавеющей стали 12X18H10T размером $20 \times 20 \times 1$ мм. Поверхность образцов была предварительно отшлифована до средней высоты шероховатостей 0,04 мкм.

Нанесение покрытий нитрида титана осуществлялось на установке «Радуга спектр». Предельное остаточное давление в камере составляло $2,5 \cdot 10^{-3}$ Па. Для реализации метода ПИИ в установке используется вакуумно-дуговой испаритель с плазменным фильтром. В качестве катода используется титан марки ТПЧ (99,99 %). Частота следования импульсов при подаче смещения на подложку 100 кГц. Режим ионной очистки и нанесения нитрида титана представлен в таблице 1.

Таблица 1. Параметры очистки и нанесения покрытий

Параметры	Ток дуги, А	Давление, Па	Смещение, В	Ar, %	N ₂ , %	Время, мин
Ионная очистка	50	0,15	-1500	100	0	3
Нанесение покрытия	70	0,75	-100;-200;-300	20	80	15

Анализ распределения элементов по толщине покрытия проводился методом оптической эмиссионной спектроскопии плазмы тлеющего разряда (GDOES) на установке GD-Profilер 2. Рентгеноструктурный анализ проведен на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (Cu K α).

Результаты и их обсуждение

Рентгеноструктурный анализ показывает, что полученные покрытия TiN_x имеют кристаллическую решетку типа NaCl. В случае отсутствия потенциала смещения наблюдаются рефлексы в направлении плоскости (200) и (220). При увеличении потенциала смещения происходит формирование кубической фазы нитрида титана преимущественно ориентированной в направлении плоскости (111). Структура решетки TiN в направлении (111) является наиболее плотно упакованной и требует больше энергии для формирования, что обеспечивается подачей отрицательного смещения.

На рис. 1 представлен профиль распределения элементов для образца нержавеющей стали 12X18H10T с покрытием TiN_x, нанесенным с импульсным смещением -100 В. Из профиля видно, что соотношение интенсивностей сигналов титана и азота по всей толщине покрытия изменяется незначительно, что свидетельствует о равномерном распределении элементов по толщине покрытия, а также о стабильности процессов, происходящих при ПИИ. После распыления покрытия

появляются элементы подложки Cr, Ni, Fe, являющиеся элементами данной марки стали.

На рис. 2 представлены профили распределения титана и азота для покрытий TiN_x

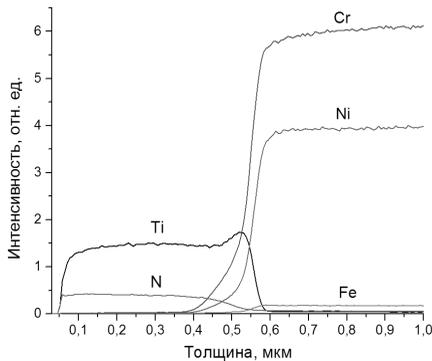


Рис. 1. GDOES профиль стали 12X18H10T с покрытием TiN_x при импульсном смещении -100 В

нанесенных с потенциалом смещения от -100 до -300 В. Нетрудно увидеть

снижение интенсивности титана и увеличение интенсивности азота с ростом потенциала смещения. Таким образом, увеличение импульсного потенциала смещения с -100 В до -300 В сопровождается уменьшением соотношения Ti/N в покрытии, что приводит к формированию покрытий с большим содержанием азота. Кроме того, с ростом смещения наблюдается

уменьшение толщины покрытия, что объясняется более интенсивным процессом

распыления покрытия высокоэнергетичными ионами, ускоряемыми за счет отрицательного смещения.

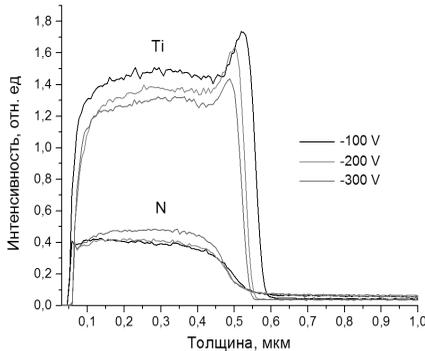


Рис. 2. GDOES профили Ti и N при различных импульсных потенциалах смещения

Морфология поверхности

образцов с покрытиями нитрида титана, нанесенными при смещении -100, -300 В представлена на рис. 3. На поверхности образцов присутствуют микрокапли, которые и имеют широкий диапазон размеров: от нанометрового размера до 1-2 мкм. Микрокапли

образуются в результате испарения материала в катодных пятнах за счет высокой температуры дугового разряда и осаждаются на подложку [6]. Общее количество микрокапель снижается с увеличением потенциала смещения, что наблюдается на рис. 3 (а,б). На рис. 3 (в,г) можно увидеть наличие капель размером порядка 1 мкм, как для покрытия, нанесенного при смещении -100 В, так и при смещении -300 В. Тем не менее, видна тенденция уменьшения размера микрокапель, размером до 1 мкм.

Образующиеся микрочастицы при движении к подложке могут соударяться с ионами,

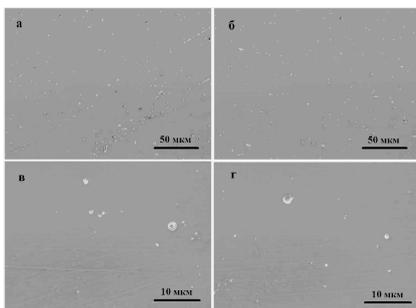


Рис. 3. Морфология поверхности покрытий TiN_x при потенциалах смещения: -100 В (а,в); -300 В (б,г)

достаточно, чтобы небольшие микрочастицы в результате соударений испарились до достижения подложки.

что может привести к их ионизации (положительно заряженные микрочастицы), кроме того, они также могут заряжаться отрицательно за счет электронов, образующихся в плазме [7]. Конкуренция этих двух процессов непосредственно влияет на плотность микрочастиц на подложке. При высоких напряжениях смещения (выше 100-150 В) энергии ионов может быть

Заключение

При низких потенциалах смещения (до -100-150 В) формируемые покрытия TiN_x имеют кубическую решетку, ориентированную в направлении плоскости (200). Наблюдается тенденция переориентирования решетки в направлении (111) при увеличении потенциала смещения до -300 В. Соотношение Ti/N в покрытии уменьшается с ростом потенциала смещения в исследуемом диапазоне. Кроме того, с ростом смещения происходит снижение скорости осаждения покрытия, что объясняется более интенси́вным процессом распыления покрытия высокэнергетичными ионами, ускоряемыми за счет отрицательного смещения.

Список литературы

1. Xu Xinlei, Materials Protection 33 (2000) 28-32.
2. А.А. Андреев, Л.П. Саблев, В.М. Шулаев, С.Н. Григорьев, Вакуумно-дуговые устройства и покрытия, Харьков: НИЦ «ХФТИ», 2005, 236 с.
3. Liu Qingping, Qu Jingxin, Materials For Mechanical Engineering 26 (2002) 20-25.
4. A.I. Ryabchikov, I.A. Ryabchikov, I.B. Stepanov, Vacuum 78 (2005) 331-336.
5. Li-na Tong, Fan-yu Meng, Li-ge Wang, Mei-dong Huang, Proceedings of 10th International conference on vacuum metallurgy and surface engineering (2011) 237-241.
6. F. Sanchette, C. Ducros, T. Schmitt, P. Steyer, A. Billard, Surf. and Coat. Tech. 205 (2011) 5444-5453.
7. G.P. Zhang, G.J. Gao, X.Q. Wang, G.H. Lv, L. Zhou, H. Chen, H. Pang, S.Z. Yang, Applied Surface Science 258 (2012) 7274-7279.

Metal-ion Penning source for thin films deposition

Д.В. Колодко, Д.Н. Синельников, А.В. Казиев, А.В.Тумаркин
D.V. Kolodko, D.N. Sinelnikov, A.V. Kaziev, A.V. Tumarkin

*National Research Nuclear University MEPhI, Kashirskoe Shosse 31, Moscow 115409,
Russia, e-mail: dobrynya_kol@mail.ru;*

Recently, research areas dealing with coating processes in a magnetron discharge with melted cathode have experienced intensive development [1–3]. In this mode magnetron discharge is operated in the target's vapour and the plasma in this case is purely metallic. Despite the main contribution to the deposition process is introduced by the vaporized (neutral) component, the coating properties are greatly affected by the ion flux [3]. So, it is important to study the process of deposition by ion flux solely.

Particularly, solving this issue demands creating a source of metal ions. The ion source must meet certain requirements. First, a beam must be focused for its transportation through a mass-separator. Second, the beam current density must be high enough ($> 2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in order to form a 20-nm-thick deposition layer per 3600 s). Besides, the lifetime of the source should be adequate. The source must be less than 50 mm in diameter (for easy mounting in the experimental installation). The latter requirement can be fulfilled using a solid-state metal ions source with a sputtering target [4]. Such sources do not need water-cooling and can be made practically of any size.

The simplest configuration of the ion source that meets all mentioned requirements is the Penning plasma source. The absence of the incandescent cathode provides long lifetime. However, operation of a solid-state source of copper ions needs high-energy ions of working gas ($E_{\text{Ar}} \sim 10 \text{ keV}$) [5]

Design of Penning source of ions was developed. The distinctive feature of this source is that the permanent magnet acts as an anode and is situated between a cathode and an anticathode.

Fig. 1 shows the design of the ion source. The source is cylindrical 49 mm in diameter and 74 mm in length. Discharge voltage up to 5 kV is applied between the anode (magnet) and the cathode (body). Metal ions are produced through copper target sputtering by working gas ions (Ar^+).

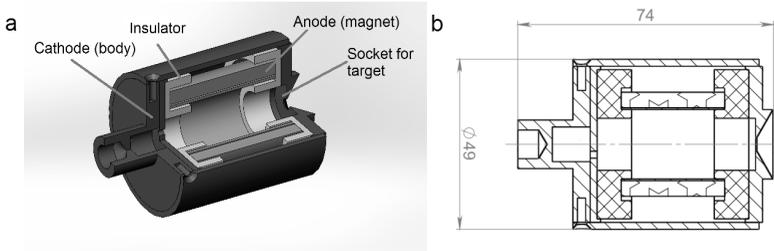


Fig. 1. (a) 3D model of the ion source; (b) Drawing of the ion source.

The ion source is intended to operate in the pressure range $< 10^{-4}$ mbar and with low discharge currents < 20 mA (due to absence of additional cooling). Under these conditions, the volume charge has little effect on the electric potential distribution inside the source [6], thus, the simulation was made neglecting the volume charge.

Calculations of electric and magnetic fields in the designed device were performed using Comsol Multiphysics. In addition, electron trajectories inside the source were simulated.

The simulation results show that the direction of magnetic field changes two times along the symmetry axis between the cathode and the anticathode. This leads to a fact that large number of secondary electrons (emitted from the cathode and the anticathode) is lost on the insulators and only those emitted in the axial region remain confined. Thus a discharge ignition potential significantly increases. This allows producing high-energy ions with small discharge current. Thus, such ion source design ensures efficient production of metal ions.

The results of calculations have proved that the developed design should provide the adequate solution for the problem of ion flux deposition, so the ion source has been assembled. The cathode and the anticathode were made of soft magnetic steel Fe37-3FN. Permanent Nd magnet has residual magnetic flux density 1.3 T. The insulators are made of glass.

The investigation of ion source has been carried out on the experimental apparatus specially designed for determination of small ion source's characteristics. The experimental installation consists of the chamber with electric feedthroughs, where the source is placed, gas-flow control system, chamber for emittance measurements, magnetic mass-spectrometer and optional 90° spherical electrostatic energy analyzer. The ultimate pressure is $4 \cdot 10^{-6}$ mbar. Magnetic mass-spectrometer allows one to separate singly charged ions up to $EM < 110$ u·keV, where M denotes the ion mass.

Experimentally determined characteristics of ion source are:

- Working pressure $P = 10^{-5}$ – 10^{-3} mbar
- Discharge voltage $U = 2$ – 5 kV
- Discharge current $I_{\text{disch}} = 1$ – 20 mA
- Current on a metal plate 25 cm away from the ion source $I_p = 50$ μ A
- Lifetime — 2–4 hours

The lifetime is limited due to insulator covering by a copper film. The insulator area located in shadow region of the discharge is insufficient for preventing the breakdowns after ~ 4 h.

The mass-spectra of the extracted beam have been measured using magnetic mass-spectrometer. Since the experimental installation is unable to separate high-energy copper ions ($EM \sim 200$ u keV), measuring mass composition up to 70 u required decreasing discharge voltage down to 2 kV. In this case the sputtering efficiency of copper target has been greatly reduced. However, the stable operation in 5–10 kV discharge voltage range can be realized once the insulator shape is optimized.

The experiments of measuring energy-spectra of the extracted beam and frequency response were carried out for studying Penning discharge modes. A shape of energy spectra versus various parameters were studied.

The solid-state source of metal ions based on Penning discharge has been developed and built. It meets most of the requirements needed to implement ion beam deposition process.

Ion flux can be further increased by anode elongation and increasing of discharge voltage. Increasing the height of the insulator wall will greatly improve the lifetime and allow applying discharge voltages up to 10 kV.

1. Zhukov V. V., Kosmin D. M., Krivobokov V. P., Yanin S. N., Magnetron discharge in the diode with a liquid-metal target // Proc. 13th International Symposium on High Current Electronics, Tomsk, Russia. 2004. P. 277–280
2. Zibrov M. S., Khodachenko G. V., Tumarkin A. V., Kaziev A. V., Stepanova T. V., Pisarev A. A., Atamanov M. V. Development of protective metal coatings on aluminum by magnetron sputtering // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2013. Vol. 7, No. 6. P. 1156–1162
3. Tumarkin A. V., Khodachenko G. V., Zibrov M. S., Kaziev A. V. Magnetron discharge with liquid metal cathode for high rate film deposition // Proc. 14th International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, Germany. 2014. P. 349
4. Bernhard Wolf, Handbook of Ion Sources, CRC Press, London, 1995. P. 69–92.
5. Rainer Behrisch, Wolfgang Eckstein, Sputtering by Particle Bombardment Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies, LE-TEX Jelonek, Schmidt & Vöckler GbR, Leipzig, 2007.
6. M. D. Gabovich, Physics and technology of plasma ion sources, Atomizdat, Moscow, 1972. P. 110–115

ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ РЕЗИСТИВНОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В МДМ-СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ОКСИДА КРЕМНИЯ
EFFECT OF ION IRRADIATION ON RESISTIVE SWITCHING PARAMETERS OF SILICON-OXIDE-BASED MIM STRUCTURES

Д.С. Королев, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, В.А. Сергеев, И.Н. Антонов, О.Н. Горшков,
А.П. Касаткин, Д.И. Тетельбаум
D.S. Korolev, A.N. Mikhaylov, A.I. Belov, V.A. Sergeev, I.N. Antonov, O.N. Gorshkov,
A.P. Kasatkin, D.I. Tetelbaum

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
пр. Гагарина, 23/3, Нижний Новгород, Россия, e-mail: dmkorolev@phys.unn.ru*

Influence of H^+ and Ne^+ ion irradiation on the bipolar resistive switching parameters of SiO_x -based thin-film memristor structures deposited by magnetron sputtering technique on the TiN/Ti metalized SiO_2/Si substrates has been studied. It is shown that the high-resistance memristor state reveals high tolerance to radiation exposure, whereas the low-resistance state is found to be sensitive to both ionizing and defect-producing ion irradiation.

В настоящее время актуальной является задача создания нового поколения перепрограммируемых постоянных запоминающих устройств, принцип действия которых основан на использовании двух устойчивых состояний материала (чаще всего диэлектрика): состояние с высоким сопротивлением (СВС) и состояние с низким сопротивлением (СНС), многократное переключение между которыми осуществляется путем приложения внешних импульсов напряжения определенной полярности. Зарубежным аналогом таких элементов энергонезависимой резистивной памяти являются устройства RRAM (Resistive Random Access Memory) или так называемые мемристоры [1]. Ожидается, что в ближайшее время память на основе мемристоров может заменить всю иерархию используемой компьютерной памяти (сверхбыстрая микропроцессорная кэш-память – оперативная память, долговременная память, в роли которой сейчас выступают жесткие диски или Flash-память). В то же время, важной задачей является создание таких устройств с повышенной спецстойкостью, в частности стойкостью к космическому и реакторному облучению. Ранее нами было показано, что стойкость микроструктур к облучению быстрыми нейтронами может быть проверена путем облучения ионами средних энергий [2]. В настоящей работе исследовано влияние ионного облучения на параметры резистивного переключения структур металл-диэлектрик-металл (МДМ) на основе оксида кремния.

Исследуемая тонкопленочная структура формировалась на промышленной подложке TiN (25 нм) / Ti (20 нм) / SiO_2 (30 нм) / Si, которая используется при

формировании нижней обкладки к конденсаторных структур в интегральных схемах. Пленка SiO_x толщиной 40 нм осаждалась методом ВЧ-магнетронного распыления мишени из плавленного кварца на установке MagSputt 3G-2 (Topt International) в газовой смеси аргон-кислород (содержание кислорода 50%) при давлении $5,6 \cdot 10^{-3}$ Торр и температуре подложки 400°C . Верхние электроды Au (40 нм) наносились через жесткую маску методом магнетронного распыления на постоянном токе в атмосфере аргона при давлении $5 \cdot 10^{-3}$ Торр и температуре подложки 200°C . Измерение ВАХ производилось на приборе Agilent B1500A, знак напряжения принимался соответствующим знаком на верхнем электроде (Au) относительно заземленного нижнего электрода (TiN). Для установления стойкости к ионизирующему и дефектообразующему облучению изготовленные структуры после формовки и однократного переключения между СНС и СВС были облучены ионами H^+ и Ne^+ с энергией 150 кэВ и различными дозами в диапазоне $1 \cdot 10^{11} - 1 \cdot 10^{16}$ см^{-2} .

В исходном состоянии изучаемая МДМ структура проявила характеристики, типичные для конденсатора с оксидом кремния в качестве диэлектрика. После электроформовки, которая осуществлялась путем приложения отрицательного напряжения к структуре, ток увеличился на несколько порядков величины. Структура проявляла воспроизводимое резистивное переключение (РП) между СНС и СВС с напряжениями переключения 3-4 В и количеством переключений при повторении циклов измерения более 10^4 [3]. Типичные ВАХ структур Au/SiO_x/TiN после электроформовки показаны на рис. 1.

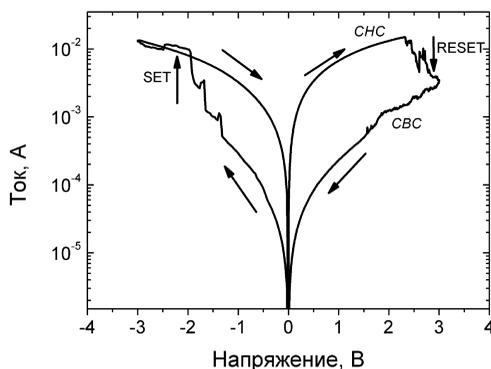


Рис. 1. Типичный вид ВАХ структур Au/SiO_x/TiN, подвергнутых электроформовке. SET и RESET – переходы СВС → СНС и СНС → СВС, соответственно.

Расчеты с помощью программы SRIM (www.srim.org) для изучаемой МДМ структуры показали, что неупругие (электронные) потери для ионов H^+ с энергией 150 кэВ примерно на порядок выше, чем таковые для космических протонов с типичной для них энергией 10 МэВ. Упругие потери в случае дефектообразующего облучения ионами Ne^+ с энергией 150 кэВ на три порядка величины выше, чем для космических протонов. В общем случае радиационная стойкость мемристоров может зависеть от состояния, в котором он находится во время облучения. Поэтому ионное облучение проводилось для структур, находящихся перед облучением в каждом из состояний – СНС и СВС. На рис. 2 приведены значения тока, измеренные при считывающем напряжении +0,5 В в СНС и СВС, в зависимости от количества переключений и дозы последовательного облучения ионами H^+ и Ne^+ . Эксперименты проводились следующим образом. До облучения структуры переводились в СВС или СНС с последующим измерением тока при считывающем напряжении, после чего структуры облучались с определенной дозой и снова подвергались переключению и измерению (5 циклов переключения), далее проводилось следующее облучение и т.д. (дозы указаны на рис. 2). Независимо от того, производилось ли облучение в СНС или СВС, в преобладающем большинстве циклов не наблюдалось существенного изменения токов в обоих состояниях для протонов вплоть до максимальной использованной дозы ($1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$). В случае ионов Ne^+ аналогичная ситуация наблюдается для токов в СНС, также вплоть до максимальной дозы ($3,3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$). Заметим, что при указанных дозах интегральные значения энергий, затрачиваемых на неупругие потери непосредственно у поверхности, равны для обоих типов использованных ионов.

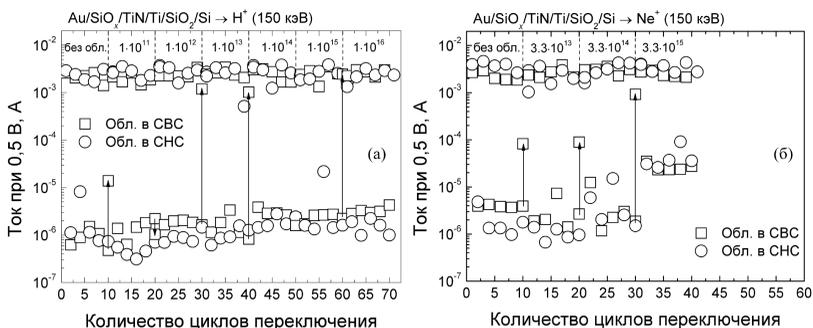


Рис. 2. Зависимость сопротивления в СНС и СВС для структуры Au/SiO₂/TiN в зависимости от дозы облучения ионами H⁺ (а) и Ne⁺ (б).

После облучения мемристора в СВС в отдельных случаях наблюдались переключения в СНС для того и другого вида ионов; однако, состояние СВС восстанавливалось при последующем цикле переключения. Природа случайного резистивного переключения при облучении подлежит дальнейшему изучению: она может быть обусловлена как высокими потерями энергии ионов на ионизацию (накопление заряда), так и возможными лобовыми упругими столкновениями с атомами в оксиде (формирование атомов отдачи и соответствующих радиационных дефектов, что более выражено для ионов Ne^+). В случае облучения ионами Ne^+ наблюдается деградация параметров СВС (уменьшение сопротивления) при максимальной дозе, что, по-видимому, связано с накоплением радиационных дефектов в оксидном материале.

Природа наблюдаемого воспроизводимого биполярного РП в тонкопленочных мемристорных структурах на основе SiO_x может быть связана с формированием и локальным окислением кремниевых проводящих нитей (филаментов) внутри слоя SiO_x [3,4]. Такие филаменты, полученные при разрыве связей Si-O под действием сильного электрического поля, устойчивы к воздействию облучения в СНС, тогда как локальная диэлектрическая прослойка, формируемая при окислении филамента под действием электрического поля, может быть чувствительна как к ионизирующему, так и дефектообразующему облучению, что проявляется в некоторой деградации характеристик структур $Au/SiO_x/TiN$ в СВС.

В целом, ионное облучение протонами и ионами неона средних энергий выявило высокую стабильность параметров резистивного переключения структур $Au/SiO_x/TiN$. Полученные результаты позволяют предсказать высокую стойкость мемристорных структур на основе SiO_x к ионизирующему и дефектообразующему облучению, что важно для изготовления устройств в радиационно-стойком исполнении.

Исследование выполнено при поддержке Минобрнауки РФ (уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57514X0029) и гранта Президента Российской Федерации (МК-3714.2015.2).

1. L. Chua, IEEE Trans. Circuit Theory. 18 (1971) 507.
2. D.I. Tetelbaum, D.V. Guseinov, V.K. Vasiliev, A.N. Mikhaylov, A.I. Belov, D.S. Korolev, S.V. Obolensky, A.N. Kachemtsev, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. 326 (2014) 41.
3. A.N. Mikhaylov, A.I. Belov, D.V. Guseinov et al., Mat. Sci. Eng. B. 194 (2015) 48.
4. A. Mehonic, S. Cuffeff, M. Wojdak, S. Hudziak, O. Jambois, C. Labbe, B. Garrido, R. Rizk, A. Kenyon, J. Appl. Phys. 111 (2012) 074507.

Surface and interface effects of annealing Zr thin films on 6H-SiC in vacuum

E. G. Njoroge^{*}, C. C. Theron^{*}, J. B. Malherbe^{*}, N. G. van der Berg^{*} and T. T. Hlatshwayo^{*}
^{*}*University of Pretoria, Pretoria, South Africa, e-mail:eric.njoroge@up.ac.za ;*

1. Introduction

Silicon carbide (SiC) has various applications in different technological fields as a structural material and a semiconductor. SiC possesses superior properties such as wide energy band-gap, chemical inertness, high hardness, high electrical field breakdown strength and high thermal conductivity [1]. It acts as the main diffusion barrier of fission products in coated particle fuels such as the pebble bed modular reactor (PBMR) and is used in metal-ceramic composites for high temperature applications. Since SiC is also a large band gap semiconductor, it is envisaged to be used in high power, high temperature and high frequency electronic applications. Zirconium is a high yield fission product in nuclear fuel applications such as TRISO and M3 fuels. It is used as the metal matrix in M3 fuels which have TRISO particles scattered within Zr and also as the metal in ceramic composites. This metal also has attractive properties for electronic applications [2], [3].

In these applications the Zr/SiC interface is brought to high temperatures either during fabrication or applications stages. Under these conditions solid-state reactions between Zr and SiC are bound to occur. Previous investigations on the solid-state reactions between Zr and SiC have involved bulk Zr metal in contact with SiC. These experiments were performed at high temperatures and the reaction products reported by various authors differ [4], [5].

Since phase formation in thin films is known to differ from bulk diffusion couples, work presents results of investigations of the solid-state reactions between thin Zr films and single crystalline 6H-SiC substrate. The initial reaction products to form are identified and the surface topography evolution are discussed in the temperature range of 600–1000 °C.

2. Experimental

Samples with standard thickness of Zr thin (130 nm) films were prepared by sputter deposition technique on 6H-SiC substrates. These samples were annealed between temperatures of 600 and 1000 °C for durations of 30 minutes under high vacuum conditions. The films were characterized by standard techniques, such as X-ray diffraction (XRD), secondary electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and Rutherford back

scattering spectrometry (RBS). RBS analysis was performed to determine the deposited layer composition and thickness as well as the thickness of the reaction zone. Surface morphologies were examined using SEM, and surface roughness was examined using AFM.

3. Results and Discussion

The RBS results indicate that the as-deposited spectra fit well with those annealed at 600 °C, thus showing there were no reactions taking place. RBS spectra of as-deposited and annealed samples were analysed using RUMP simulation software. The thickness of the as-deposited Zr film was calculated from RBS spectra from RUMP simulations and was found to be 133 nm. The overlay of RBS spectra from the as-deposited and annealed samples at 700 - 850 °C for 30 are given in Figure 1. A reduction in the Zr peak height can be observed with increasing annealing temperature compared to as-deposited spectra. After annealing, the back edge of the Zr signal has a progressive shift towards lower energy channels. The lower edge of Si step starts to progressively shift towards Si surface channel with increase in annealing duration. The upper part of the Si edge was observed to further shift towards lower energy channels. The step on the Si edge continues to grow towards the Si surface channel position and deeper into the substrate, indicating that interdiffusion is taking place at the Zr/SiC interface and lateral growth of the reaction zone.

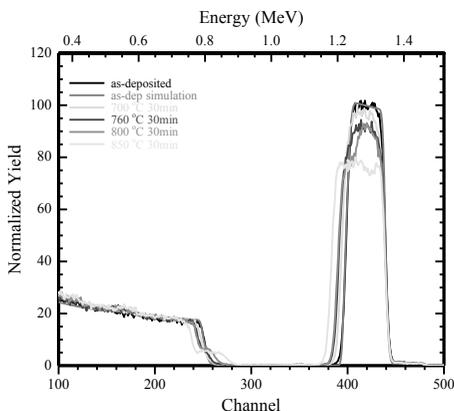


Figure 1: Overlay of as-deposited raw and simulated spectra with spectra of samples annealed from 700 to 850 °C.

The plot of square of reaction zone thickness versus temperature in the range of 700 to 850 °C displays a linear relationship as seen in Figure 2. Very high reaction rates were observed at high temperature annealing.

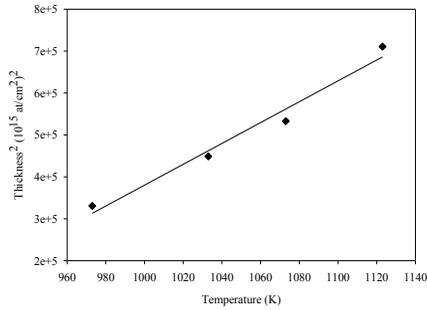


Figure 2: Plot of thickness squared versus temperature for samples annealed at 700 – 850 °C.

SEM and AFM images in Figures 3 and 4 reveal that the as-deposited Zr thin films had a granular surface which are uniformly distributed and have nearly the same size. The granules are closely packed and the SiC substrate is fully covered by the Zr thin film. There is clear absence of pores and other surface defects in the film.

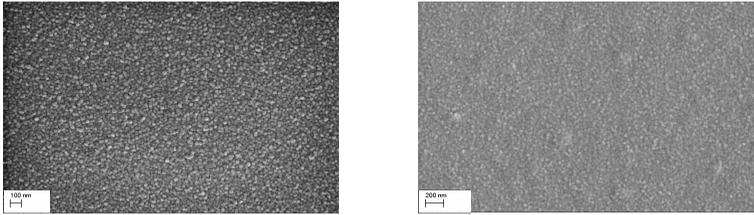


Figure 3: SEM micrographs of as-deposited and sample annealed at 850 °C for 30 minutes.

The average granule diameter was observed to reduce after annealing. The root mean square roughness R_{rms} values of as-deposited and sample annealed at 850 °C were 1.65 nm and 3.13 nm respectively. These values were observed to reduce after annealing at 700 °C for 30 minutes and increased with increasing annealing durations.

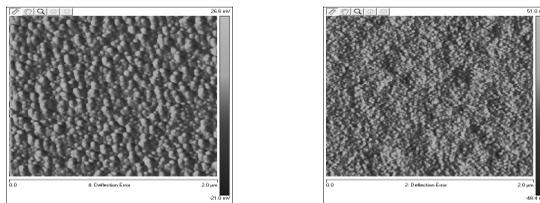


Figure 4: AFM images of as-deposited and sample annealed at 850 °C for 30 minutes.

The XRD results revealed that sputter deposited Zr thin film was polycrystalline. At temperatures of 700 °C and above, Zr reacted with the SiC substrate and formed a mixed layer of Zr carbide (ZrC_x) and Zr silicides namely; ZrC, ZrSi, Zr_2Si and $Zr_5Si_3(C_x)$. Annealing at 850 °C for 240 minutes revealed that all the deposited Zr had completely reacted.

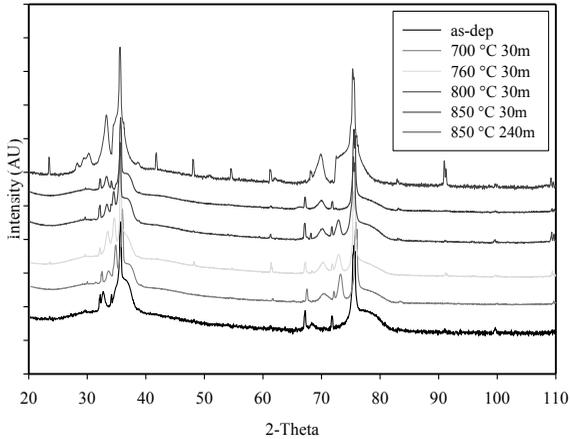


Figure 5: *Overlay of XRD diffraction patterns of samples annealed at 700, 760, 800 and 850 °C for 30 minutes.*

The effective heat of formation model was tested and applied to the Zr/SiC system. The results obtained in this study were found to fit well with the model. The EHF model predicted ZrC and Zr_2Si as the initial phases to form at the Zr/SiC interface and this was confirmed experimentally.

Conclusion

The initial diffusion process involved diffusion of Zr into SiC substrate. Thereafter Si and C were observed to diffuse into Zr while Zr diffused into SiC. The first silicide phase to appear in the reaction zone after annealing at 700 °C for 30 minutes was Zr_2Si which was found to coexist with ZrC. Annealing at higher temperatures, more silicide phases were observed and these were Zr_2Si , ZrSi, $ZrSi_2$ and Zr_5Si_3 .

References

- [1] V. B. Shields, “Applications of Silicon Carbide for High Temperature Electronics and Sensors,” in *NASA Jet Propulsion Laboratory, Tech Briefs, 0145-319X*, 1996.
- [2] K. A. Terrani, L. L. Snead, and J. C. Gehin, “Microencapsulated fuel technology for commercial light water and advanced reactor application,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 427, pp. 209–224, 2012.
- [3] R. L. Pearson and T. B. Lindemer, “Simulated fission product oxide behaviour in Triso-coated HTGR fuel,” in in *Oak Ridge National Laboratory, Report ORNL/TM-6741*, 1979.
- [4] K. Bhanumurthy and R. Schmid-Fetzer, “Interface reactions between silicon carbide and metals (Ni, Cr, Pd, Zr),” *Composites Part A*, vol. 32, pp. 569–574, 2001.
- [5] T. Fukai, M. Naka, and J. C. Schuster, “Bonding and interfacial structures of SiC-Zr joint,” *Transactions of JWRI*, vol. 25, pp. 59–62, 1996.

**ИЗМЕНЕНИЯ ТЕКСТУРЫ ПЛЕНКИ ПЛАТИНЫ ПРИ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ
ОБРАБОТКЕ**
**CHANGES OF PLATINUM FILM TEXTURE CAUSED BY ION-PLASMA
TREATMENT**

Р.В. Селюков, В.В. Наумов, И.И. Амиров
R.V. Selyukov, V.V. Naumov, I.I. Amirov

*Ярославский Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Физико-технологического института Российской академии наук (ЯФ ФТИАН РАН),
150007, Университетская, 21, Ярославль, Россия,
e-mail: rvselyukov@mail.ru*

Platinum films were exposed by ion-plasma treatment with ion energies in range of 25 - 200 eV. The textures of treated films were investigated by XRD methods. It was shown that quality of texture decreases under the influence of ion bombardment with ion energies above 40 eV. Plasma induced heating of film improves the texture during treatment. This improvement is caused by platinum recrystallization.

Поликристаллические платиновые пленки находят применение в многослойных спин-вентильных структурах в качестве спейсерных слоев [1], а также в качестве нижнего электрода и, одновременно, верхнего слоя подложки в структурах с бинарными полупроводниками [2] и сегнетоэлектриками [3]. Во всех этих случаях возможность управляемо менять текстуру пленки платины во время или после ее нанесения позволит контролировать структуру и свойства выращиваемых на ней активных областей. Одним из способов изменения текстуры тонких поликристаллических пленок является ионно-плазменная обработка, проводимая во время роста пленки [4, 5]. В настоящей работе с помощью анализа полюсных фигур платины [3, 6] изучалось изменение текстуры Pt пленки, происходящее в различных условиях ионно-плазменной обработки, выполнявшейся после ее нанесения.

Исходная пленка Pt толщиной 100 nm наносилась на пластину окисленного монокристаллического кремния КЭФ-4,5 (100) методом магнетронного распыления. Было выращено два типа исходной пленки: первый тип выращивался без ионной стимуляции, представляющей собой бомбардировку ионами аргона поверхности растущей пленки. Второй тип выращивался с ионной стимуляцией [5], обусловленной наличием на подложке постоянного потенциала 15 V. Последующее распыление платины в аргоновой плазме проводили в реакторе ВЧ -индукционного разряда. Плотность ионного тока во время этих обработок была $7,4 \text{ mA/cm}^2$. Распыление пленки проводилось в диапазоне средних энергий ионов 25 - 200 eV. Каждая обработка

продолжалась, пока пленка не утон ялась до толщины 50 nm; времена обработок составляли 10 - 500 s. Время обработки при энергии ионов 25 eV, когда распыления не происходило, составило 300 s. Распыление в каждом режиме проводилось как с охлаждением кремниевой подложки до комнатной температуры, так и без охлаждения, что приводило к нагреву пленки до 200°C - 250°C. Для исследования влияния нагрева пленки на текстуру проводился вакуумный отжиг исходных образцов при температуре 500°C. Дифрактограммы и полюсные фигуры платины (111) снимались на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. Использовалась стандартная методика съемки полюсных фигур, описанная в [6].

Полюсные фигуры свидетельствуют, что пленки, исходные и подвергнутые распылению, имеют аксиальную текстуру, также во всех случаях ось текстуры остается перпендикулярной плоскости пленки. При этом было найдено, что ионно-плазменная обработка меняет угол рассеяния текстуры; для исследования влияния распыления на величину данного угла рассматривались зависимости усредненной по углу вращения образца и интенсивности пика (111) от угла наклона образца. Суммирование по углу вращения проводилось, чтобы устранить влияние отклонений от аксиальной текстуры на результаты. В качестве угла рассеяния текстуры была выбрана полуширина (FWHM) соответствующего профиля данной зависимости.

Из графиков, приведенных на рис. 1a и 1b видно, что ионно-плазменная обработка с охлаждением подложки при энергиях ионов 25 и 40 eV не оказывает заметного влияния на текстуру пленок обоих исходных типов. Распыление с энергией 65 eV в обоих случаях увеличивает угол рассеяния, что говорит об ухудшении текстуры по сравнению с исходными образцами. Энергия, сообщенная единице площади пленки, в последнем случае равна 58 J/cm² (время обработки - 120 s), а при 40 eV - 150 J/cm² (время обработки - 500 s). Разная эффективность этих двух режимов распыления указывает на наличие порога около 40 eV у зависимости угла рассеяния текстуры от энергии ионов (порог разориентации), что примерно совпадает с порогом распыления платины ионами аргона [7]. Ухудшение текстуры можно объяснить генерацией и взаимодействием радиационных дефектов с межзеренными границами, приводящим к дроблению зерен и их разориентации друг относительно друга. В работе [8] при распылении поверхности монокристаллов серебра в условиях, сходных с использованными в данной работе, наблюдалось образование в приповерхностной области кристаллитов с одной и той же ориентацией, отличной от таковой для исходного кристалла. Это объяснялось генерацией точечных дефектов при ионной

бомбардировке и их взаимодействием друг с другом и с дислокациями кристалла. При ионно-плазменной обработке поликристаллической пленки, вероятно, происходят похожие процессы, но появляющиеся кристаллиты ориентированы по-разному относительно оси текстуры.

У обоих типов исходных образцов, обработанных при энергии ионов 200 eV, текстура несколько лучше по сравнению с образцами, обработанными при энергии 65 eV. Это можно объяснить разным количеством энергии, переданной пленке в этих двух режимах: при 200 eV - 15 J/cm^2 (время обработки - 10 s), а при 65 eV - 58 J/cm^2 . При превышении порога разориентации значение угла рассеяния текстуры должно определяться в большей степени не средней энергией ионов, а энергией, сообщенной пленке.

Ионно-плазменная обработка без охлаждения подложки пленки платины, выращенной без ионной стимуляции, приводит к улучшению текстуры при всех энергиях ионов до 125 eV включительно. Вероятной причиной этого является нагрев образца, который приводит к рекристаллизации пленки. В ходе этого процесса в пленке уменьшается количество дефектов, в том числе, кристаллиты, ориентированные отлично от основной группы зерен, будут поглощаться другими зернами и перестраиваться так, чтобы уменьшилась разориентация зерен в пленке. С другой стороны, большая часть дефектов, вносимых бомбардировкой и способствующих разориентации, успевает отжечься. Отжиг исходного образца, выращенного без ионной стимуляции, проведенный в вакууме при температуре 500°C в течение 30 min, также приводит к улучшению текстуры, примерно в той же степени, что и ионно-плазменная обработка. Сравнение этого эффекта с влиянием ионно-плазменной обработки на холодную пленку показывает роль температуры в улучшении текстуры для данных образцов. Для пленки платины, выращенной с ионной стимуляцией и подвергнутой распылению без охлаждения подложки, для всех энергий ионов наблюдается ухудшение текстуры. Это можно объяснить исходной высокой степенью упорядочения, достигнутой еще в процессе ее выращивания. Радиационные нарушения кристаллической структуры, которые не отжигаются полностью во время обработки, способствуют ухудшению текстуры. Отжиг в вакууме исходной пленки этого типа не улучшает ее текстуру, что также можно объяснить достижением наибольшего совершенства структуры во время нанесения пленки. Максимальное ухудшение текстуры в эксперименте без охлаждения подложки для обоих типов исходной пленки происходит при энергии ионов 180 eV. Этот максимум можно объяснить малым

временем обработки (10 s) за которое рекристаллизация, предположительно, не успевает пройти, либо не успевает нагреться пленка. В то же время скорость образования дефектов в несколько раз выше, чем в случае низкоэнергетической бомбардировки, поэтому температура пленки недостаточна для эффективного отжига этих дефектов.

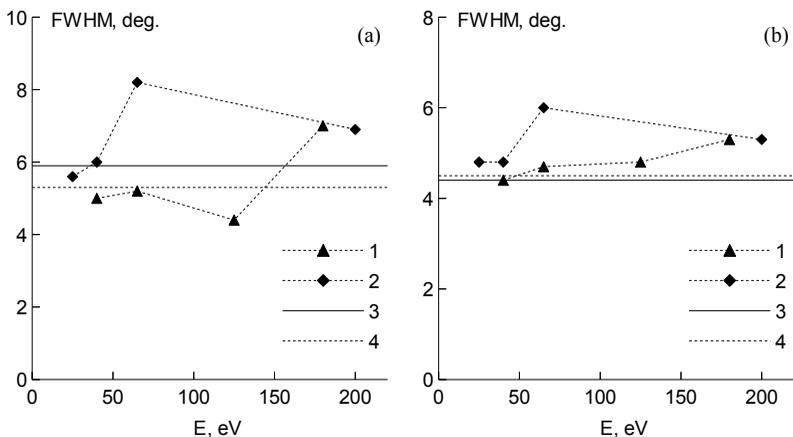


Рис. 1. Зависимости угла рассеяния текстуры от средней энергии ионов. На рис. 1а и 1б показаны зависимости для платины, выращенной без ионной стимуляции и с ионной стимуляцией соответственно; на каждом графике: 1 - распыление пленки на горячей подложке, 2 - распыление пленки на холодной подложке, 3 - исходная пленка, 4 - пленка, отожженная в вакууме при 500°C.

Таким образом, было найдено, что ионно-плазменная обработка холодной пленки ухудшает ее текстуру, причем зависимость этого процесса от энергии ионов имеет порог, примерно совпадающий с порогом распыления. Нагрев пленки до 200°C во время распыления улучшает ее текстуру, что обусловлено рекристаллизацией платины.

1. F.Garcia, F.Fetar, S.Auffret, B.Rodmacq and B.Dieny, J. Appl. Phys. 93 (2003) 8397.
2. E.Mirica, G.Kowach, P.Evans and H.Du, Cryst. Growth & Design 4 (2004) 147.
3. D.Chateigner, H.-R. Wenk, A.Patel, M.Todd and D.J.Barber, Integrated Ferroelectrics 19 (1998) 121.
4. H.Ji, G.S.Was, J.W.Jones, N.R.Moody, J. Appl. Phys. 81 (1997) 6754.
5. В.В.Наумов, В.Ф.Бочкарев, О.С.Трушин, А.А.Горячев, Э.Г.Хасанов, А.А.Лебедев, А.С.Куницын, ЖТФ 71 (2001) 92.
6. Я.С.Уманский, Ю.А.Скаков, А.Н.Иванов, Л.Н.Расторгуев, Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия, Москва: Металлургия, 1982.
7. И.И.Амиров, В.В.Наумов, М.О.Изюмов, Р.С.Селюков, Письма в ЖТФ 39 (2013) 68.
8. G.J.Ogilvie and A.A.Thomson, J. Phys. Chem. Solids 17 (1961) 203.

**КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОЧАСТИЦ, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ
ПЛАЗМЫ ДУГОВОГО РАЗРЯДА НА СТЕНКАХ ВАКУУМНОЙ КАМЕРЫ
INTEGRATED RESEARCH MICROPARTICLE DEPOSITION FROM ARC
DISCHARGE PLASMA ON THE WALL OF THE VACUUM CHAMBER**

Н.А. Смоланов

N.A. Smolanov

*Институт физики и химии, ФГБОУ ВПО «МГУ имени Н.П.Огарева»,
430005, ул. Большевикская 68, г. Саранск, Россия, e-mail: smolanovna@yandex.ru*

The research element, particle size and phase composition of the microparticles in the form of soot structures. They were formed on the walls of the vacuum chamber of the low-temperature plasma arc discharge. Described their surface morphology, microstructure, magnetic properties (EPR - spectrometry) TGA results, DTA, IR - spectroscopy. A possible mechanism for the formation of fractal particles.

Введение. Известно, что металлические капли дугового разряда, покидающие катод, интенсивно испаряются и превращаются в плазменные образования уже в непосредственной близости от поверхности катода [1,2]. При движении капли в потоке плазмы внутри нее может происходить конвективный массоперенос, капля испытывает давление потоков ионов и электронов, а в некоторых случаях возникает вращение капель и их разрушение (взрыв). Пылевые частицы из плазменного потока можно разделить на 2 группы. Первая группа - (медленные) - оседает вблизи катода и на подложках в камере в виде капельной фракции плазмы, создавая дефектную структуру пленки. Вторая группа частиц - быстрые ионы и мелкие капли, образуемые в катодном пятне при эмиссии, создают при взаимодействии со стенками вакуумной камеры структуры различных форм и размеров. Они и являются предметом изучения в настоящей работе.

Цель работы - исследование структуры и свойств материалов, осажденных из плазменного потока дугового разряда на стенках вакуумной камеры.

Методы получения и исследования. Исследуемые порошки в виде сажевых структур получали в процессе осаждения тонких вакуумных Ti(N,C)-покрытий на установке ННВ-6.6И4. при следующих технологических режимах осаждения : ток дуги – 75А, потенциал смещения – 200-250В (при разогреве и ионной очистке –(500-600 В).

Материал катода – титановый сплав ВТ1-0. В качестве углеродсодержащей компоненты использовался ацетилен, подаваемый в область дугового разряда титановой плазмы. Давление смеси азота и ацетилена – 0.01-0.05 Па. Исследуемый порошок извлекали со стенок вакуумной камеры пылесосом и подвергали магнитной сепарации в поле с напряженностью 1000Э. При исследовании использован комплекс методов и оборудования [3].

Результаты. Морфология поверхности. Структура пылевых частиц, осажденной из плазмы дугового металлического разряда на стенках охлаждаемой вакуумной камеры, представляет конгломераты взаимодействующих частиц. Частицы имеют сложную структуру и в действительности являются результатом объединения большого числа малых частиц нанометрового размера (рис.1).

Подобная пыль («металлический снег» - академик Б.Б. Кадомцев) с размером частиц от 10 до 1000 мкм формировалась в результате водородного охрупчивания нержавеющей стали при эксплуатации токамака Глобус-М [4]. Частицы нержавеющей стали становились магнитными при плавлении ее униполярными микродугами.

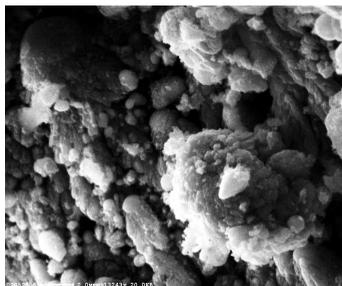


Рис.1. Структура микрочастиц, полученных из плазмы дугового разряда

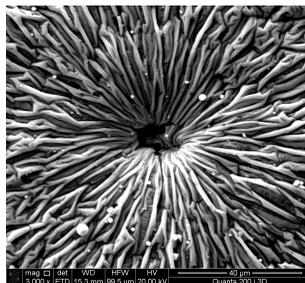


Рис.2. Морфология пленки из частиц, осажденных на скотч в месте удара капли

При осаждении на скотч частицы создавали пленку с развитой поверхностью. Вид поверхности пленки в месте разрушения скотча каплями показан на рис.2.

Дисперсность порошков (пыли). Распределение по размерам частиц пыли, осевшей на стенки вакуумной камеры установки ННВ-6 при распылении титанового катода в среде реакционных газов (азот, ацетилен), показано на рис.3. Наиболее характерны распределения типа гауссова, либо описываемые убывающей степенной функцией, как и частиц из токамака [4]. Их основные размеры - в пределах 70-130 мкм.

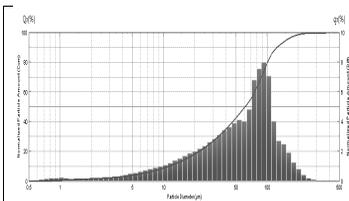


Рис. 3. Гранулометрия частиц из камеры ННВ-6 (без потенциала между электродами с потенциалом - 250 В на подложке).

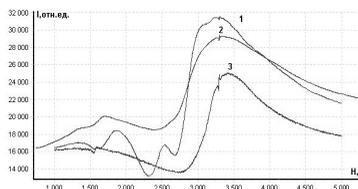


Рис. 4. ЭПР - спектры порошка: 1-до сепарации, 2-магнитного, 3 немагнитного составов

Магнитные свойства. Регистрация спектров ЭПР производилась при комнатной и азотной температуре на частоте 9.3 ГГц. Форма линии оказалась близка к лоренцевой (имеется небольшая асимметрия), что характерно для слабого взаимодействия между парамагнитными центрами (рис.4). Рассчитаны ширины линий ЭПР (6 Гс) и значения g-факторов (2.47). По мере уменьшения размера фракций в спектре появлялась вторая линия с $g_2 = 5.84$ и шириной $2\Delta H = 1130 \text{ Э}$.

Установлено, что изменение потенциала подложки, на которую производилось осаждение, приводит к появлению сигнала ЭПР с g-фактором связанного, вероятно, с присутствием наночастиц. в виде фуллеренов с включениями атомов магнитных элементов. После растворения толуолом и последующей фильтрации этот сигнал в спектре ЭПР исчезает.

ИК- спектроскопия. В ИК-спектре магнитной фракции (рис. 5) присутствуют слабые полосы валентных колебаний в области $577, 1152$ и 1450 см^{-1} . Предварительная расшифровка спектра приведена в табл. 1.

Таблица 1 Расшифровка ИК-спектра

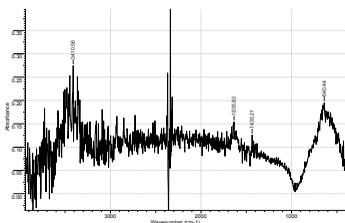


Рис. 5. ИК- спектр поглощения пыли из вакуумной камеры ННВ-6 и его расшифровка

Длина	Предполагаемая связь
3449	NH либо OH
2932	CH
1624	НО деформационные
1126	NC
721	(CH ₂) _n метиленовые группы
667	$\delta(\text{CH}) + \delta(\text{CH}_2) + \gamma(\text{CH})$
652	$\delta(\text{CH}) + \delta(\text{CH}_2) + \gamma(\text{CH})$ или TiO
582	$\delta(\text{CH}) + \delta(\text{CH}_2) + \gamma(\text{CH})$ или FeO

Термоанализ и гравиметрия. На рис.6 приведены измерения потери веса и кривая термического анализа исследуемого конденсата при его нагреве со скоростью

10 град/мин. Достаточно четко при нагреве до 1100 С различаются 2 максимума на кривой ДТА (520 и 700град.С). Они соответствуют, вероятно, десорбции газов из конденсата. И имеется характерный для всех углеродных материалов температурный порог ~350 °С (пик β) и второй высокотемпературный пик γ, связанный с разрывом химических связей углеводородов С—Н. Механизмы накопления газов в материале могут быть различными: физическая сорбция в порах и на поверхности, физико-химическая (химико-физическая) сорбция в мелких порах и дефектах, химическая сорбция.

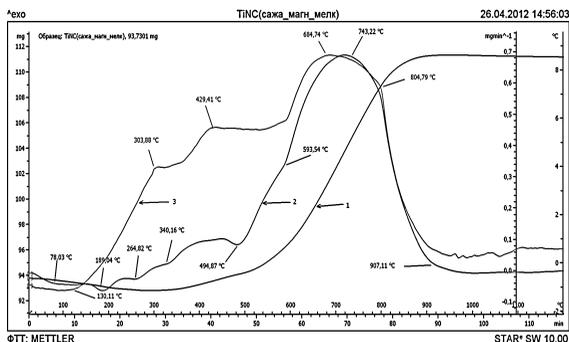


Рис.6. ТГА и ДТА порошка (сажи) из вакуумной камеры дугового разряда

Заключение. Исследуемый мелкодисперсный порошок можно рассматривать как металлосодержащую структуру переменного элементного и фазового состава из фракталоподобных агрегатов. Общий подход к образованию агрегатов : они возникают в условиях неустойчивости фронта роста, когда небольшие возмущения фронта (поверхности раздела) начинают расти гораздо быстрее соседних участков. В ряде работ нами установлено, что фрактальная размерность исследуемых частиц имеет значение $D = 1,94$. Это соответствует рыхлому агрегату из кластеров с межкластерными порами [5]. Вероятно, что исследуемые нами фрактальные структуры из плазмы дугового разряда являются следствием особых свойств турбулентности плазменного потока с перемежаемостью [6].

- [1]. Козырев А.В., Шишков А.Н.//Письма в ЖТФ, 2002, том 28, вып. 12, стр. 33-39.
- [2]. Anders A. Cathodic Arcs. From Fractal Spots to Energetic Condensation. New York: Springer, 2008. 555 p.
- [3]. Смоланов Н.А., Панькин Н.А. и др.//Прикладная физика, 2014, № 1.с.30-34.
- [4]. Крауз В.И., Мартыненко Ю.В. и др.//УФН. 2010. Т. 180. №10, с.1055 – 1079.
- [5]. Клеман М., Лаврентович О.Д. // Основы физики частично упорядоченных сред: жидкие кристаллы, коллоиды, фрактальные структуры, полимеры и биологические объекты М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 680 с.
- [6]. Будаев В.П., Савин С.П., Зеленый Л.М. // УФН. 2011. Т. 181. №9. С.905-952.

**ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ СТАЛИ НА КАЧЕСТВО
СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ С ПОМОЩЬЮ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ
ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ**
**EFFECT OF THE STEEL SAMPLE PREPARATION TECHNIQUE ON THE QUALITY
OF STRUCTURE INVESTIGATION BY TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY**

А.С. Сохачкий¹⁾, Е.А. Корнеева¹⁾, J. O'Connel²⁾, В.А. Скуратов¹⁾, А.А. Никитина³⁾,
J. Neethling²⁾
A.S. Sohatsky¹⁾, K.A. Kornieieva¹⁾, J. O'Connel²⁾, V.A. Skuratov¹⁾, А.А. Nikitina³⁾,
J. Neethling²⁾

¹⁾ ЛЯР, ОИЯИ, Жолито-Кюри, 6, Дубна, Россия, ekorneeva@jinr.ru;

²⁾ CHRTEM, NMMU, Building 124, South Campus, Port Elizabeth, South Africa;

³⁾ ФГУП ВНИИНМ им. А.А. Бочвара, Рогова, 5а, Москва, Россия;

At the present time R&D works on the application of the new materials as structural components for the Generation IV nuclear reactors are actively fulfilled. The microstructure analysis of the post-irradiated materials is one of the key issues. The sample preparation for TEM investigation is accompanied with a set of problems. In the present work some artefacts occurred in the reactor steel structure after common sample preparation techniques are discussed.

В настоящее время активно ведутся работы по поиску новых конструкционных материалов для реакторов нового поколения. Так, например, дисперсно-упрочненные оксидами (ДУО) стали рассматриваются в качестве материала для оболочек ТВЭЛов [1]. Основной вклад в повышение радиационной стойкости ДУО-стали по сравнению с традиционными реакторными сталями вносят дисперсные оксидные частицы на основе оксида иттрия, которые выступают дополнительными препятствиями для скольжения дислокаций, а также являются стоками для радиационных дефектов. При этом особый интерес представляют ферритные ДУО-стали с высоким содержанием Сг благодаря своей радиационной стойкости, коррозионной стойкости и устойчивости к высокотемпературной ползучести. Основными направлениями исследований являются исследование радиационно-индуцированных изменений, как в самой ферритной матрице стали, так и в оксидных частицах. Особое внимание уделяется возможному изменению фазового состава стали, образованию радиационных дефектов, аморфизации частиц и образованию в их объеме латентных трещин.

В связи с этим, проведение структурных исследований с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) требует высококачественного способа

пробоподготовки, при котором воздействие на структуру образца должно быть сведено к нулю. На сегодня основными способами подготовки образцов для ПЭМ являются: электрохимическое утонение, ионное травление и утонение с помощью сфокусированного ионного пучка (СИП), при этом последние два способа являются наиболее популярными при исследовании реакторных материалов. Однако, как было показано в [2], при использовании данных методов в структуре отмечаются нежелательные артефакты, вызванные ионным воздействием. Поскольку повреждения, вызванные пучком ионов при подготовке образцов, очень близки к тем, что имеют место при нейтронном облучении, выбор метода пробоподготовки и его параметров является одним из ключевых вопросов при исследовании реакторных материалов.

Таким образом, целью настоящей работы было исследование возможных артефактов в микроструктуре ДУО-стали, связанных с методом подготовки образцов для ПЭМ, в частности исследование воздействия на структуру ионного пучка.

Исследование влияния метода пробоподготовки образцов для ПЭМ было проведено на примере модельных ферритных ДУО-сталей с высоким содержанием Cr: ЭП-450 (ВНИИМ им. А.А. Бочвара, Россия) и КР4, КР123-5 (Университет Киото, Япония). Исследование было проведено как на исходной стали, так и облученной ионами Хе с энергией 1,2 МэВ/нуклон на циклотроне ИЦ-100 ЛЯР ОИЯИ флюенсом $1,0 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Однородное распределение пучка ионов по площади мишеней достигалось за счет сканирования в вертикальном и горизонтальном направлениях. Для проведения анализа структуры образцы были приготовлены тремя способами: электрохимическим утонением на установке TenuPol-5 (Struers), ионным травлением с помощью Gatan Precision Ion Polishing System (PIPS, model 691) и методом сфокусированного ионного пучка на установке FEI Helios Nanolab 650.

Согласно полученным результатам на примере облученной ДУО-стали КР123-6 электрохимическое утонение не влияет на микроструктуру исследуемого образца, а вероятность появления артефактов минимальна. Однако, в отсутствие каких-либо особенностей на светлопольном (СП) изображении феррита, диффракционные картины показывают наличие аморфных колец вместе со слабыми рефлексами от соединений MeN и Me₂N, где Me – Fe или Cr. Плотность выделений аморфных нитридов на темнопольном (ТП) изображении (рис.1.1) слабо изменяется с толщиной, т.е. нитриды расположены вблизи поверхности. После дополнительной чистки образца с помощью ионного распыления аморфные нитридные фазы не фиксировались.

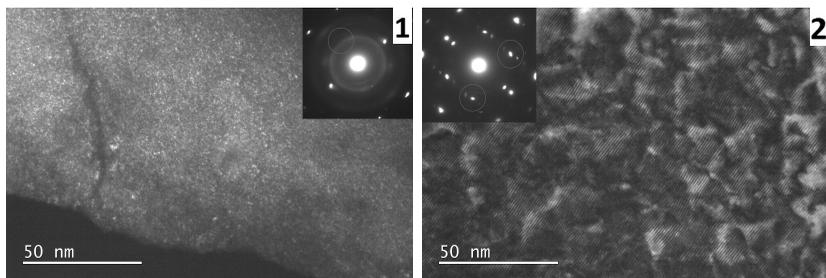


Рис.1 ТП изображения MeN в образце облученной ДУО-стали КР123-6: (1) пленка аморфных нитридов на поверхности образца, изготовленного методом электрохимического утонения; (2) квазинепрерывные кубические нитриды MeN в том же образце после ионного травления.

Анализ электронограмм от различных участков того же образца после дополнительного ионного травления (рис.2), показал наличие, наряду с ферритной матрицей, кристаллических фаз кубического и гексагонального нитридов. Выделения нитридов обладают различной морфологией: если частицы гексагонального Me_2N прерывисты, то преципитаты кубического нитрида MeN имеют квазинепрерывный и непрерывный характер. Непрерывные нитридные преципитаты показаны на ТП изображении рис.1.2.

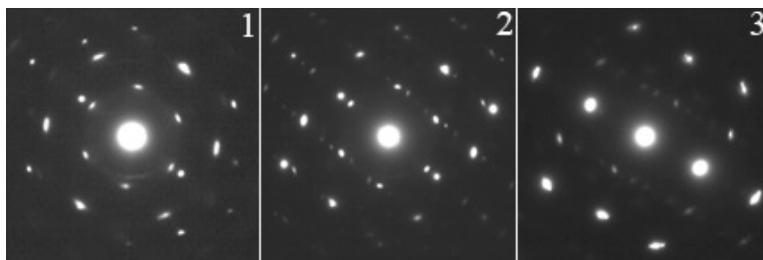


Рис.2 Электронограммы от различных участков облученной ДУО-стали КР123-6: феррит вместе с кубическим (MeN) и гексагональным (Me_2N) нитридами (1,2); феррит с MeN (3). Образец получен методом ионного травления.

Кристаллические нитриды наблюдаются и в образце исходной ДУО-стали ЭП-450 (рис.3), полученном ионным травлением. Анализ тонкого (рис.3-1) и толстого (рис.3-2) участков показал, что плотность нитридных преципитатов растет монотонно с толщиной образца, т.е. MeN распределены и в объеме феррита. Помимо нитридной фазы, в стали присутствует фаза Me_3O_4 (Me – Fe или Cr). Рефлексы от этой фазы уширены, что указывает на то, что размер частиц оксидов не превышает нескольких единиц нм.

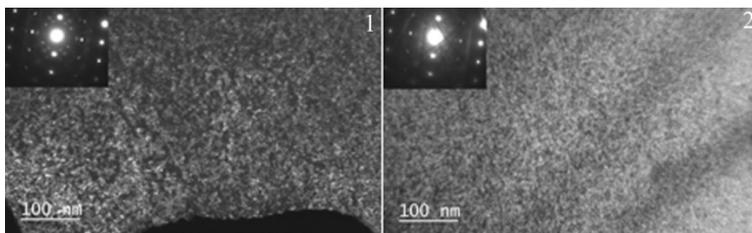


Рис.3 ТП изображение преципитатов MeN в ДУО-стали ЭП-450: тонкий (1) и толстый (2) участки. Образец получен методом ионного травления.

На рис. 4 представлено ТП изображение фазы кубического нитрида MeN в образце исходной ДУО-стали КР-4 в поперечном сечении. Образец был приготовлен методом СИП. Толщина образца на рис.4 возрастает сверху вниз, и можно видеть, что нитриды, также как и в планарном образце (рис.3), распределены в объеме образца. Согласно электронограммам, кроме кубической фазы MeN, имеется также гексагональный нитрид Me_2N , но его относительное содержание уменьшается с толщиной образца.

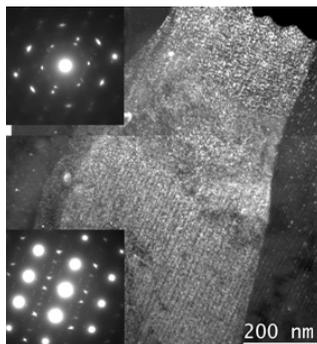


Рис.4 ТП изображение преципитатов MeN в ДУО-стали КР-4. Образец получен методом СИП.

Таким образом, метод электрохимического утонения показал наиболее надежный результат по минимальному воздействию на структуру стали. Однако поскольку этот метод не всегда является оптимальным, т. к. оставляет открытым вопрос об остаточной радиоактивности образца в виду его размеров, проведение дальнейших исследований воздействия ионного пучка при ионном травлении и методе СИП на структуру материала необходимо для улучшения достоверности исследований воздействия реальных или моделируемых условий эксплуатации на реакторные материалы.

[1] S. Ukai, M. Fujiwara, J. Nucl. Mater., 2002, 307–311, p.749–757.

[2] A. Aitkaliyeva, J.W. Madden, B.D. Miller, J.I. Cole, J. Gan, J. Nucl. Mater., 2015, 459, p.241–246.

**ВЛИЯНИЕ УПРУГИХ ВОЗМУЩЕНИЙ СТЕНКИ УГЛЕРОДНОЙ
НАНОТРУБКИ НА КАНАЛИРОВАНИЕ В НЕЙ МЕДЛЕННЫХ АТОМНЫХ
ЧАСТИЦ: РАСЧЕТ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ**
**INFLUENCE OF CARBON NANOTUBE'S ELASTIC PERTURBATION ON SLOW
ATOMIC PARTICLES CHANNELING: FIRST PRINCIPLES CALCULATION**

А. В. Степанов¹
A. V. Stepanov¹

*1 Кафедра высшей математики и физики, Чебоксарского политехнического
института (филиала) МГМУ (МАМИ), ул. П. Лумумбы, 8, г. Чебоксары,
Россия, for.antonstep@gmail.com*

Low energy ion channeling with angles close to critical in carbon nanotube
with help of first principles molecular dynamic simulation was investigated.
Lower energy losses ion scattering with perturbed CNT wall was detected.

Каналирование атомных частиц низких энергий в углеродных нанотрубках (УНТ) изучалось в работах [1-4]. Исследователями [5] было отмечено, что при каналировании частиц под углами близкими к критическим в нанотрубке могут возникать солитоноподобные волны упругих возмущении. Солитоноподобные возмущения распространяются вдоль оси УНТ со скоростями близкими к скорости распространения фононов (10-16 км/с) [6]. В работе [7] было выяснено, что упругие возмущения и ионы Ag^+ , каналируемые с низкими энергиями (около 100 эВ) могут взаимодействовать между собой. Интерес вызывает режим, в котором каналируемая частица движется синфазно с вызванным ей возмущением стенки УНТ в этом случае частица теряет меньше энергии на столкновениях со стенкой, чем в случае отсутствия взаимодействия с вызванной ей волной. Для выяснение особенностей каналирования атомных частиц в указанном режиме проводились расчеты методом классической молекулярной динамики [8] с использованием потенциала AIREBO [9] для моделирования взаимодействия атомов углеродной нанотрубки. Для взаимодействия атомов углеродной нанотрубки и каналируемой частицы применялся потенциал ZBL [10]. В расчете рассматривались УНТ примерно одинакового диаметра (10,10), (17,0) и (11,9) и равной длины 14.5 нм. Длина выбиралась из условия, что частица должна испытать минимум три столкновения со стенкой и при этом не может быть меньше длины наибольшего из векторов трансляции исследуемых УНТ. Перед расчетом производилась оптимизации геометрии УНТ и минимизация ее энергии методом сопряженных градиентов [11]. Температура трубки поддерживалась на уровне 300 К в течение 5 пс с помощью термостата Берендсена [12], а затем в течение 5 пс с помощью

термостата Нозе-Хувера [13]. После релаксации флуктуации температуры не превышали 5 К. Ионы Ag^+ запускались с оси УНТ под углами 10-30°. Для учета геометрии УНТ азимутальный угол варьировался в диапазоне 0-36° изменялось положение вдоль оси Z, так чтобы покрыть площадь гексагональной ячейки стенки УНТ (Рис. 1).

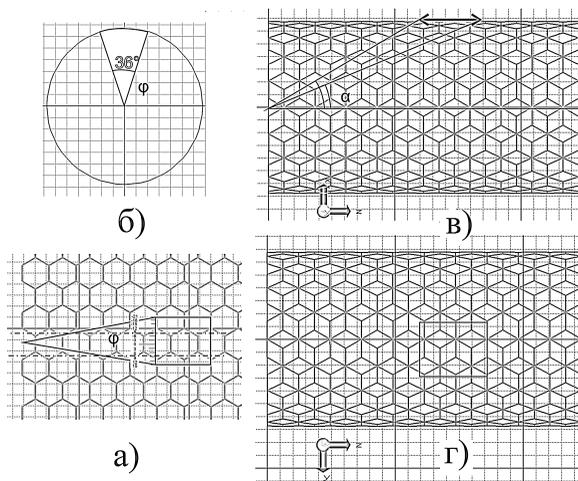


Рис. 1. Иллюстрации к модельному расчету углов влета в нанотрубку: а) охватываемая площадь на развертке УНТ (листе графена) при первом столкновении со стенкой; б) разброс оп азимутальному углу влета; в) угол влета между вектором импульса частицы и осью УНТ; г) охватываемая площадь стенки трубки при первом столкновении со стенкой

Анализировались траектории каналированных частиц при этом по геометрическим и энергетическим характеристикам устанавливался факт столкновение иона Ag^+ со стенкой. Рассчитывалась полная энергия каналируемого иона после каждого столкновения. На Рис. 2. показана зависимость потерь энергии от угла влета иона в УНТ с усреднением по положению вдоль оси Z и азимутальному углу. Сравнение кривых после первого, второго и третьего столкновения в возмущенной и невозмущенной трубках позволяют судить о влиянии возмущений УНТ на потери энергии частицы. Воздействие возмущений УНТ проявляют зависимость от температуры УНТ, расчеты проведенные для 0.1 К почти не дают различий между соударениями и следовательно не показывают влияния возмущения стенки УНТ на потери энергии каналируемой частицей.

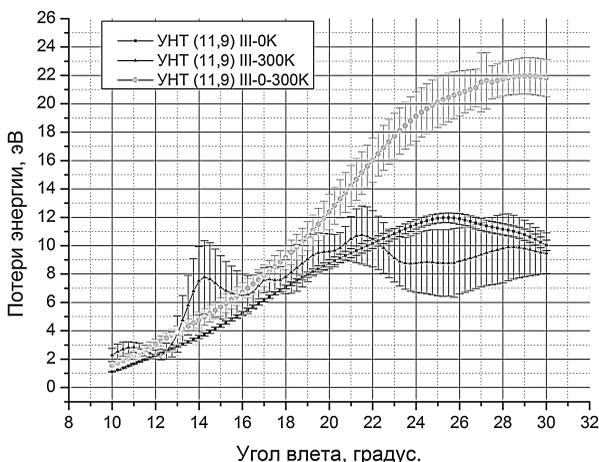


Рис. 2. Потери энергии ионом Ag^+ в нанотрубку (11,9) после третьего столкновения со стенкой для УНТ при 0.1 К (квадраты), 300 К (треугольники) и в невозмущенной УНТ при 300 К (круги).

В работе [7] был предложен механизм объяснения взаимодействия частицы и возмущения стенки УНТ, основанный на понятии глассирования каналируемой частицы на волне упругого возмущения. Так при движении частицы синфазно с волной частица может получать от волны некоторую долю энергии, при этом потери энергии частице на неупругих столкновениях со стенкой уменьшаются. В работе [7] не учитывались квантовые эффекты перезарядки при взаимодействии иона Ag^+ и стенки УНТ и возмущения электронной подсистемы нанотрубки. Для учета этих явления была применена неадиабатическая квантовая молекулярная динамика [14-19]. Здесь считается, что ядра являются классическими точечными объектами, а электронная подсистема рассчитывается по методу нестационарного функционала плотности. В рамках квантово-механического подхода становится возможным более последовательный учет изменения плотности валентных электронов УНТ и нейтрализация частицы. После пролета анализируются процессы потерь энергии частицей, и возникновения упругих волн на поверхности нанотрубки после каждого столкновения для углов влета иона при которых в классическом случае были получены пониженные значения потерь энергии.

1. Krashennnikov, A.V. and K. Nordlund, *Channeling of heavy ions through multi-walled carbon nanotubes*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2005. **228**(1–4): p. 21-25.
2. Krashennnikov, A.V. and K. Nordlund, *Multiwalled carbon nanotubes as apertures and conduits for energetic ions*. Physical Review B, 2005. **71**(24): p. 245408.
3. Li Yong, Z.L.-P., ZHANG Wei**, XU Zi-Jian**, REN Cui-Lan, HUAI Ping, ZHU Zhi-Yuan, *Charge and Mass Effects on Low Energy Ion Channeling in Carbon Nanotubes*. Chin. Phys. Lett., 2011. **28**(6): p. 66101-066101.
4. Zhu, Z., et al. *The experimental progress in studying of channeling of charged particles along nanostructure*. 2005.
5. Mišković, Z.L., *Ion channeling through carbon nanotubes*. Radiation Effects and Defects in Solids, 2007. **162**(3-4): p. 185-205.
6. Saito, R., G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*. 1998, London: Imperial College Press.
7. Степанов, А.В., *Влияние упругих возмущений стенки углеродной нанотрубки на каналирование в ней медленных атомных частиц*. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2015. **в печати**.
8. Plimpton, S., *Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics*. Journal of Computational Physics, 1995. **117**(1): p. 1-19.
9. Stuart, S.J., A.B. Tutein, and J.A. Harrison, *A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions*. The Journal of Chemical Physics, 2000. **112**(14): p. 6472-6486.
10. Ziegler, J. and J. Biersack, *The Stopping and Range of Ions in Matter*, in *Treatise on Heavy-Ion Science*, D.A. Bromley, Editor. 1985, Springer US. p. 93-129.
11. Hestenes, M.R. and E. Stiefel, *Methods of conjugate gradients for solving linear systems*. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1952. **49**(6): p. 409-438.
12. Berendsen, H.J.C., et al., *Molecular dynamics with coupling to an external bath*. The Journal of Chemical Physics, 1984. **81**(8): p. 3684-3690.
13. Hoover, W.G., *Generalization of Nosé's isothermal molecular dynamics: Non-Hamiltonian dynamics for the canonical ensemble*. Physical Review A, 1989. **40**(5): p. 2814-2815.
14. Andrade, X. and A. Aspuru-Guzik, *Real-Space Density Functional Theory on Graphical Processing Units: Computational Approach and Comparison to Gaussian Basis Set Methods*. Journal of Chemical Theory and Computation, 2013. **9**(10): p. 4360-4373.
15. Castro, A., M.A.L. Marques, and A. Rubio, *Propagators for the time-dependent Kohn–Sham equations*. The Journal of Chemical Physics, 2004. **121**(8): p. 3425-3433.
16. Xavier, A., et al., *Time-dependent density-functional theory in massively parallel computer architectures: the octopus project*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2012. **24**(23): p. 233202.
17. Andrade, X., et al., *Real-space grids and the Octopus code as tools for the development of new simulation approaches for electronic systems*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015.
18. Marques, M.A.L., et al., *octopus: a first-principles tool for excited electron–ion dynamics*☆. Computer Physics Communications, 2003. **151**(1): p. 60-78.
19. Castro, A., et al., *octopus: a tool for the application of time-dependent density functional theory*. physica status solidi (b), 2006. **243**(11): p. 2465-2488.

**КАНАЛИРОВАНИЕ ЧАСТИЦ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК С ДЕФЕКТАМИ**
**CHANNELING OF PARTICLES IN CARBON NANOTUBES
HETEROSTRUCTURES WITH DEFECTS**

А. В. Степанов¹
A. V. Stepanov¹

*1 Кафедра высшей математики и физики, Чебоксарского политехнического
института (филиала) МГМУ (МАМИ), ул. П. Лумумбы, 8, г. Чебоксары,
Россия, for.antonstep@gmail.com*

Influence of heterojunction and inclusion defects of carbon nanotube on low energy ions channeling is investigated. Influence of defects on ion beam parameters is analyzed.

Углеродные нанотрубки привлекают внимание исследователей в качестве перспективных инструментов для управления ионными пучками [1-6]. Для того, чтобы полнее использовать особенности строения углеродных нанотрубок, необходимо учитывать их дефекты [7]. Значительная часть дефектов в углеродных нанотрубках представляет собой топологические дефекты и дефекты типа включение. Топологические дефекты главным образом вызваны перестройкой сетки углеродных связей, которая сопровождается искажением геометрии стенки УНТ. Интересным типом топологических дефектов являются гетеропереходы. Гетеропереходы образуются при включении в гексагональную сетку связей объединенной или разъединенной пары (или нескольких пар) пентагон-гептагон углеродных колец (5-7-пары) [7]. Включение 5-7-пары в стенку углеродной нанотрубки в зависимости от хиральности УНТ и расположения дефекта может привести к образованию области локальной вогнутости и выпуклости. При этом включение нескольких слитных 5-7 пар может привести к образованию бесшовного гетероперехода аналогичного представленным на Рис. 1 А, Б. Такие гетеропереходы могут образовываться в процессе роста углеродных нанотрубок при изменении температуры синтеза [8]. Получающиеся в результате синтеза гетеропереходы, могут применяться в качестве апертур для управления ионными или атомными пучками. Другой тип гетеропереходов может образовываться в результате включения отдельных 5-7 пар в структуру стенки УНТ. В результате образуется изогнутый гетеропереход [9] (Рис. 1 В). Такие гетеропереходы могут также использоваться в качестве управляющих элементов для ионных пучков.

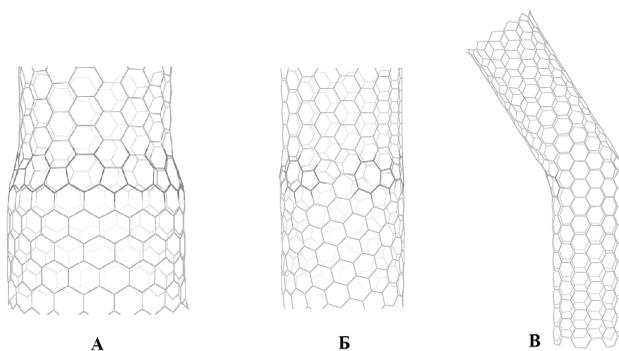


Рис. 1. Гетеропереходы А - УНТ(20,0)-(10,10); Б - УНТ (15,5)-(10,10); В - (7,7)-(12,0).

Интересным типом дефекта являются гетероструктуры, образованные дефектом типа «включение», который появляется при незавершенном росте внутренних оболочек многослойных нанотрубок [7] или каких-либо перестройках в процессе их пост-обработки. Такими дефектами могут служить стручковые структуры (Рис. 2 А), чешуйки фуллерена (Рис. 2 Б) и графена (Рис. 2 В), расположенные внутри УНТ [10, 11]. При прохождении через участки УНТ ионных пучков такие дефекты могут оказать значительное влияние на характеристики пучка.

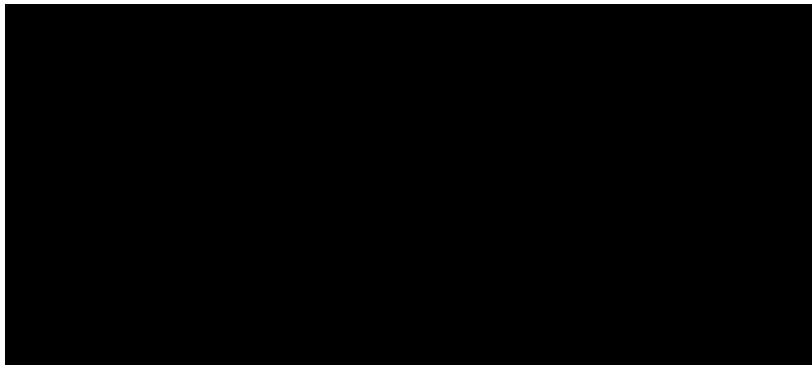


Рис. 2. Дефекты типа «включение» А - фуллерен C20 в УНТ (10,10); чешуйка в виде половинки фуллерена C60 в УНТ (10,10); лист графена в УНТ (10,10).

В данной работе решаются задачи по исследованию влияния перечисленных дефектов на каналирование медленных однозарядных ионов инертных газов (He^+ , Ne^+ , Ar^+) с энергиями 100, 250, 500, 750, 1000 эВ.

Для исследования применяется метод молекулярной динамики [12] (МД), учитывается торможение ионов на электронах УНТ [13]. Для описания динамики атомов углеродной нанотрубки используется потенциал AIREBO [14]. Для сокращения времени расчета применяется метод периодического продолжения ячейки сверхрешетки с возможностью включения дефектных участков. Для описания взаимодействия каналируемых ионов с УНТ применяется потенциал ZBL [15] с функцией плавного выключения. Начальная конфигурация ионного пучка в сечении перпендикулярном направлению распространения происходит с использованием распределения Гаусса для скоростей и углов влета, а так же однородного распределения для задания начальной поперечной координаты. Дальнейший МД расчет учитывает краевые эффекты при влете частиц в открытую УНТ, а после отсеивания деканализованных и обратно рассеянных частиц прошедшие частицы используются для расчета в бездефектных и дефектных участках УНТ длиной около 200 нм. Считается, что в УНТ встречается один дефект типа гетеропереход или включение [7]. При этом он располагается примерно в середине пути частицы, то есть до него и после него частица пролетает около 100 нм внутри УНТ. Характеристики пучка после пролета рассчитываются на выходе из нанотрубки.

Для установления влияния дефектного участка УНТ анализируются траектории частиц, потери их энергии, рассчитываются изменения параметров пучка. На основе анализа траекторий рассчитываются вероятности деканализования иона, определяется глубины проникновения частиц внутрь УНТ, анализируется возможность управления пучком с помощью дефектной УНТ. Отдельно исследуется влияние дефекта на деканализование ионов и дефектообразование в УНТ.

1. Krashennnikov, A.V. and K. Nordlund, *Channeling of heavy ions through multi-walled carbon nanotubes*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2005. **228**(1–4): p. 21–25.
2. Petrović, S., et al., *Proton channeling through long chiral carbon nanotubes: The rainbow route to equilibration*. Physics Letters A, 2008. **372**(38): p. 6003–6007.
3. Zheng, L.-P., et al., *Low Energy Ion Channelling in Single-Wall Nanotubes*. Chinese Physics Letters, 2006. **23**(8): p. 2169.
4. Zhevago, N.K. and V.I. Glebov, *Channeling of fast charged and neutral particles in nanotubes*. Physics Letters A, 1998. **250**(4–6): p. 360–368.
5. Геворгян, Л.А., К.А. Испирян, and Р.К. Испирян, *Канализование в одностеночных нанотубах: возможные применения*. Письма в ЖЭТФ, 1997. **66**(5): С. 304–307.
6. Матюхин, С.И. and С.Ю. Гришина, *Кинетика ориентированного взаимодействия ускоренных частиц с нехиральными углеродными нанотрубками* ПЖТФ, 2005. **31**(8): p. 12–18.
7. Collins, P.G., *Defects and disorder in carbon nanotubes*, in *Oxford Handbook of Nanoscience and Technology: Frontiers and Advances*, A.V. Narlikar and Y.Y. Fu, Editors. 2010, Oxford University Press: Oxford. p. 31–94.

8. Bandow, S., et al., *Effect of the Growth Temperature on the Diameter Distribution and Chirality of Single-Wall Carbon Nanotubes*. Physical Review Letters, 1998. **80**(17): p. 3779-3782.
9. Iijima, S., P.M. Ajayan, and T. Ichihashi, *Growth model for carbon nanotubes*. Physical Review Letters, 1992. **69**(21): p. 3100-3103.
10. Monthieux, M., et al., *Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation*. Carbon, 2001. **39**(8): p. 1251-1272.
11. Smith, B.W., M. Monthieux, and D.E. Luzzi, *Encapsulated C60 in carbon nanotubes*. Nature, 1998. **396**(6709): p. 323-324.
12. Plimpton, S., *Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics*. Journal of Computational Physics, 1995. **117**(1): p. 1-19.
13. Dedkov, G.V., *Characterization of nanotubes as microscale beam manipulators: transmission of neutral atoms and low-energy ions*. Surface and Coatings Technology, 2002. **158-159**(0): p. 75-80.
14. Stuart, S.J., A.B. Tutein, and J.A. Harrison, *A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions*. The Journal of Chemical Physics, 2000. **112**(14): p. 6472-6486.
15. Ziegler, J. and J. Biersack, *The Stopping and Range of Ions in Matter*, in *Treatise on Heavy-Ion Science*, D.A. Bromley, Editor. 1985, Springer US. p. 93-129.

**ИОННО-ПОЛЕВЫЕ ПРОЦЕССЫ В ОСТРОВКОВЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
НАНОПЛЁНКАХ**
ION-FIELD PROCESSES IN ISLAND METALLIC NANOFILMS

С.В. Томили́н¹, А.С. Яновский², В.Н. Бержанский¹, А.Н. Шапошников¹,
О.А. Томили́на¹,
S.V. Tomilin¹, A.S. Yanovsky², V.N. Berghansky¹, A.N. Shaposhnikov¹, O.A. Tomilina¹,

¹ *НИИЦ Функциональных материалов и нанотехнологий, Крымский Федеральный
Университет, прсп. Вернадского 4, г. Симферополь, РФ Республика Крым, 295007,
e-mail: tomilin_znu@mail.ru;*

² *Кафедра физики полупроводников, Запорожский национальный университет,
ул. Жуковского 66, г. Запорожье, Украина, 69600.*

In present work the features of the conductivity temperature dependence of nano-island metallic films has been investigated. It was established that besides thermal activation the conductivity changes are under the influence of ion-field processes caused by surface diffusion of atoms. The change of ion-field conductivity has activation character.

Одной из важных и приоритетных задач современной науки и техники является создание и исследование функциональных тонкоплёночных покрытий и многослойных гетероструктур. Для плёнок, имеющих наноразмерные толщины, существенное влияние на физические свойства будут оказывать структурные нанонеоднородности (островки, зёрна, квантовые точки и т. д.). Свойства таких плёнок, как правило, существенно отличаются от аналогичных для «макрообразцов»[1–4].

Известно, что при осаждении плёнок методом конденсации из паровой фазы, как правило, реализуются либо чисто островковый механизм роста Вольмера-Вебера, либо смешанный Странского-Крастанова [5–7]. Однако и тот и другой приводят в итоге к формированию в структуре плёнки островковых нанообразований. В данной работе изучался вопрос влияния nanoостровковой структуры металлических тонкоплёночных покрытий на их электропроводящие свойства. Установлено, что помимо активационной электронной проводимости (что не свойственно для металлов) на изменение проводимости влияют так же ионно-полевые процессы, связанные с поверхностной диффузией атомов.

Образцы металлических nanoостровковых плёнок получали методом конденсации на подложку из паровой фазы (PVD-method). Испарение металла осуществлялось резистивным методом из куносообразных спиральных вольфрамовых тиглей на установке ВУП-5м при давлении остаточных газов не более $8 \cdot 10^{-5}$ Торр. В качестве подложек использовался полированный ситалл.

Формирование nanoостровковой структуры плёнок осуществлялось с использованием авторского метода «тонкой заслонки». Суть метода состоит в формировании на поверхности подложки зоны геометрической «полутени» от неточечного испарителя путём постановки механической преграды (заслонки). Такая зона полутени представляет собой монотонно спадающее по эффективной толщине покрытие и включает в себя структуры формируемые на всех этапах роста плёнки (от зародышей до сплошного покрытия) [8]. Так, выбирая для исследования различные участки зоны полутени, можно провести сравнительный анализ свойств плёнок с различной эффективной толщиной и, как следствие, различной островковой структурой, полученных, однако, при идентичных условиях осаждения в одном технологическом цикле.

В работе были исследованы плёнки Al, Cu, Fe, Ni, Ti, Pt, при этом, выбор материалов осуществлялся по соответствующей температуре плавления макрообразца. Все плёнки были исследованы в шести различных участках зоны полутени. В частности исследовалась температурная зависимость проводимости. Образцы плёнок нагревались до 250-300°C, а затем охлаждались до комнатной температуры. Измерения проводились в два цикла «нагрева-остывания» с промежутком в 24 часа. На рис. 1 показаны наиболее характерные графики температурных зависимостей проводимости nanoостровковых плёнок Ti и Pt.

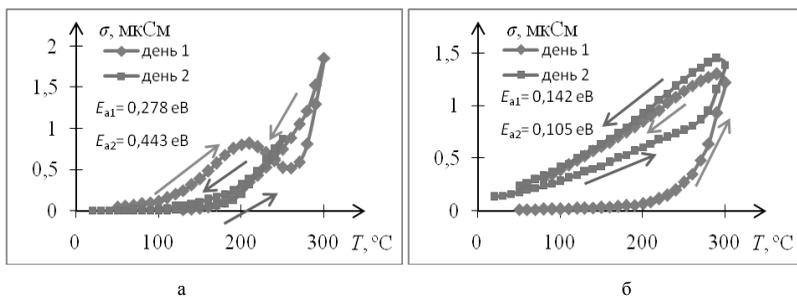


Рис. 1 – Температурная зависимость проводимости nanoостровковой плёнки: а – Ti, б – Pt.

При первичном нагревании плёнок были обнаружены три характерные области изменения проводимости (*N*-образная характеристика). Первая, область роста проводимости, связана с тепловой активацией прыжковой электронной проводимости.

На вставках к рисункам показана рассчитанная энергия активации прыжка для первого и второго циклов «нагрева-остывания» (условно «день 1» и «день 2»). Вторая, область спада проводимости, связана с процессами наноструктурирования плёнки (формирования nanoостровков) за счёт активации поверхностной диффузии атомов (при повторном цикле нагрева область спада отсутствует). После полного структурирования плёнки наблюдается третья область роста проводимости [9].

Было обнаружено, что после наноструктурирования плёнки на изменение проводимости влияют два процесса. Первый связан с активацией прыжковой проводимости, а второй обусловлен ионно-полевыми процессами на поверхности. Так, при полном наноструктурировании плёнка представляет собой систему дискретных nanoостровков, разделённых промежутками (потенциальными барьерами). При наличии внешнего поля в таких островках произойдёт перераспределение зарядов и на противоположных краях возникнут области обогащения и обеднения электронами. Толщина этих областей определяется дэбаевской длиной экранирования и для металлов составляет порядка 1–2 атомных слоя. При нагревании между островками начинается равновесный процесс «обмена» атомами вследствие активации поверхностной диффузии. Однако если атом оторвётся от островка в заряженной области, то он преимущественно тоже будет заряжен. Дрейф таких ионов металла в поле по поверхности подложки будет приводить к двум важным эффектам.

Первый эффект связан с переносом заряда с одного островка на соседний, то есть в плёнке возникают ионные токи. Проводимость такого типа можно сравнить с проводимостью очень вязкого электролита. Второй эффект связан непосредственно с упорядоченным движением ионов металла и заключается в формировании мостиковых перемычек между островками. Наличие таких структурных изменений приводит к возникновению гистерезиса температурной зависимости проводимости в замкнутом цикле «нагрева-остывания» (Рис. 1). Очевидно, что подобные структурные образования являются метастабильными и при снятии внешних факторов (поле и температура) будут со временем частично релаксировать, что так же отображено на графиках.

Оба эффекта, связанные с ионно-полевыми процессами, будут приводить к увеличению проводимости nanoостровковой плёнки. Таким образом, кривую нагрева удобно представить в виде двух экспонент: первая отвечает за активацию прыжковой электронной проводимости, а вторая за активацию ионно-полевых процессов. При этом параметры первой экспоненты можно определить на участке кривой до температуры начала наноструктурирования (возникновения диффузии).

На рис. 2 представлена зависимость энергии активации ионно-полевой проводимости от эффективной толщины покрытия. Видно, что с уменьшением эффективной толщины покрытия энергия активации возрастает.

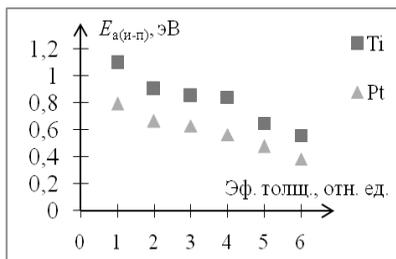


Рис. 2 – Энергия активации ионно-полевой проводимости наноструктур Ti и Pt для различных значений эффективной толщины.

Таким образом, в работе показано, что в металлических наноструктурных плёнках на тепловое изменение проводимости влияют два фактора: активация прыжковой электронной проводимости и активация ионно-полевых процессов. Причём, для возникновения эффектов связанных с ионно-полевым процессом необходимо выполнение ряда условий: наличие дискретной островковой структуры плёнки, наличие внешнего поля и наличие тепловой активации поверхностной диффузии атомов.

1. И.А. Антоновец, Л.Н. Котов, С.В. Некипелов, Е.Н. Карпушов, Журнал технической физики, 11 (2004) 102.
2. Ю.Ф. Комник, Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты, М.: Атомиздат, 1979.
3. В.Я. Демиковский, Соросовский образовательный журнал, 5 (1997) 80.
4. U. Parihar, N. Padha and other, Proceedings of The International Conference “Nanomaterials: Applications and Properties” (Alushta, AR Crimea), 2(2013) 01PCSI29.
5. Лобанов Д.Н., Новиков А.В., Шалеев М.В., Рост Ge(Si) самоформирующихся наноструктур на подложках Si(001) методом молекулярно пучковой эпитаксии, Нижний Новгород: Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2010.
6. А.И. Никифоров, В.В. Ульянов, О.П. Пчеляков, С.А. Тийс, А.К. Гутаковский, Физика твёрдого тела, 46 (2004) 80.
7. А.Г. Бембель, В.М. Самсонов, М.Ю. Пушкар, М.В. Самсонов, Вестник ТвГУ, серия «физика», 6 (2009) 98.
8. Технология тонких пленок: справочник в 2 т. (под ред. Л.Майссела, Р.Глэнга), М.: “Сов. Радио”, 1977.
9. N.M Kalpana, V. Siddeswara Prasad and M.M Nayak, International Journal of Thin Films Science and Technology, 2 (2013) 155.

**ИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ
МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЯХ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ ЦИРКОНИЯ И
КРЕМНИЯ, ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ КСЕНОНА
ION-INDUCED PROCESSES IN THIN MULTILAYER FILMS BASED ON
ZIRCONIUM AND SILICON NITRIDES IRRADIATED WITH XENON IONS**

В.В. Углов^{1,2}, Г. Абади³, Н.Т. Квасов¹, С.В. Злоцкий¹,
И.А. Солодухин¹, В.И. Шиманский¹
V.V. Uglov^{1,2}, G. Abadias³, N.T. Kvasov¹, S.V. Zlotski¹,
I.A. Saladukhin¹, V.I. Shymanski¹

¹Белорусский государственный университет, 220030, пр-т Независимости 4, Минск, Беларусь, Uglov@bsu.by;

²Томский политехнический университет, 634028, пр-т Ленина, 2а, Томск, Россия, Uglov@bsu.by;

³Институт Ф', Университет Пуатье, SP2MI, Теленорт 2, F86962, France
Футуроскоп, Франция, gregory.abadias@univ-poitiers.fr

The radiation effects in thin multilayers films based on the ZrN and SiN_x after Xe ion irradiation are discussed. It is shown that irradiation the films with Xe ions results in stress relaxation as well as radiation-induced defects segregation on the interlayers boundaries.

В последние десятилетия нитриды переходных металлов (ПМ), такие как ZrN находят широкое применение в качестве защитных покрытий в машиностроении благодаря своей высокой твердости и износостойкости [1-2]. Путем добавления дополнительных элементов, например, Si, достигается повышение физико-механических свойств покрытий, а также стойкости к окислению [3]. Так как растворимость Si во всех нитридах ПМ является низкой или пренебрежимо мала, то легирование в процессе осаждения часто приводит к формированию нанокompозитных покрытий, состоящих из нанокристаллических частиц нитридов ПМ, окруженных тонкой (несколько монослоев) аморфной матрицей SiN_x [3-4].

Другой способ улучшения свойств покрытий заключается в получении наноразмерных многослойных систем путем последовательного осаждения слоев, являющихся двумерным представлением нанокompозита. Как и в случае нанокompозита, многослойные покрытия показывают повышение механических (например, увеличение твердости [5]), оптических (например, спектральной селективности [6]) и химических свойств (например, стойкость к окислению [7]). В многослойной системе слои, соответствующие матрице и частицам ориентированы в периодической структуре в направлении роста.

Наноразмерные многослойные покрытия являются потенциальными кандидатами для создания радиационноустойчивых материалов благодаря большому числу межфазных границ, которые действуют как эффективные стоки радиационно-наведенных точечных дефектов [8].

В данной работе были сформированы многослойные покрытия ZrN/SiN_x с различной толщиной слоев ZrN и SiN_x и исследовано влияние облучения ионами He на структуру и фазовый состав полученных покрытий.

Многослойные покрытия ZrN/SiN_x осаждались на монокристаллическую подложку $Si(001)$ с естественным оксидным слоем SiO_2 (~ 2 нм) методом реактивного несбалансированного магнетронного распыления [9]. Осаждение проводилось при температуре подложки 350°C и давлении в вакуумной камере не выше чем 10^{-5} Па. Мишени Zr (99,2% чистоты) и Si (99,999% чистоты) совместно распылялись смешанной плазмой $Ar+N_2$. Предварительно все мишени в течение трех минут очищались путем распыления их поверхности чистой плазмой Ar , в то время как подложка была закрыта заслонкой. Осаждение производилось в двух режимах: при постоянной толщине слоя ZrN (10 нм) и варьировании толщины слоя SiN_x от 0,4 до 20 нм, постоянной толщине слоя SiN_x (5 нм) и варьировании толщины слоя ZrN от 5 до 40 нм. Осаждение покрытий проводилось при постоянном отрицательном потенциале на подложке 56 В с использованием высокочастотного источника питания. Рабочее давление составляло 0,20 Па, а парциальное давление N_2 постоянно регулировалось в диапазоне $(1,8-2,5) \cdot 10^{-3}$ Па и контролировалось масс-спектрометром MKS MicroVisionPlus. Держатель подложек вращался со скоростью 15 об/мин. для обеспечения однородности толщины и состава во время осаждения. Толщина покрытий составляла ~300 нм.

Облучение образцов ионами He^{2+} (с энергией 180 кэВ) проводилось на имплантере ионов EATON NV3206 в Институте P' Университета Пуатье (Франция). Интегральная доза составила 5×10^{16} см⁻². Энергетические параметры облучения были выбраны таким образом, чтобы глубина распределения имплантированных примесей He , рассчитанная по программе SRIM-2013 [10], не превышала толщины покрытия.

Структура и фазовый состав покрытий изучался на рентгеновском дифрактометре Ultima IV с CuK_α излучением (0,15406 нм) в режиме параллельного пучка с использованием высокоскоростного детектора (D/tex детектор).

Результаты рентгенодифракционных исследований многослойных покрытий ZrN/SiN_x представлены на рисунке 1. На спектре выявлены дифракционные пики

соответствующие кристаллическому нитриду циркония ZrN. При этом пиков, соответствующих нитриду SiN_x не выявлено, что может свидетельствовать об их аморфности.

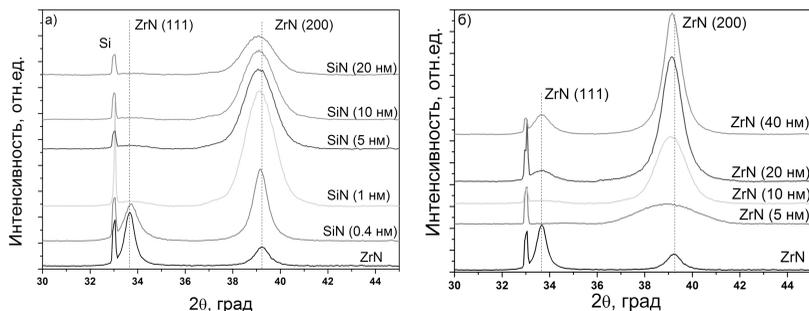


Рисунок 1 – Фрагменты рентгенограмм многослойных покрытий ZrN/SiN_x, сформированных при постоянной толщине слоя ZrN (10 нм) (а) и постоянной толщине слоя SiN_x (5 нм) (б).

Обнаружено, что с ростом толщины слоя SiN_x ширина на полувысоте дифракционного пика ZrN (200) растет, а его центр тяжести смещается в область меньших углов, указывающее на увеличение относительного изменения межплоскостного расстояния $\Delta d/d$, что в случае кубической кристаллической решетки нитрида ZrN свидетельствует в пользу увеличения его параметра решетки (рисунок 1а). В случае же увеличения толщины ZrN при постоянной толщине слоя SiN_x ширина дифракционного пика (200) ZrN уменьшается, а его центр тяжести также сдвигается в область меньших углов дифракции (рисунок 1б).

Таким образом, увеличение толщины аморфного слоя приводит к росту макронапряжений, связанных с увеличением параметр решетки нитрида ZrN. С ростом толщины кристаллического слоя нитрида циркония также происходит увеличение уровня макронапряжений.

На рисунке 2 представлены результаты рентгенодифрактометрических исследований многослойных покрытий, облученных ионами ксенона (180 кэВ, доза $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$).

Согласно результатам рентгенодифрактометрических исследований облучение исследуемых систем ионами ксенона не приводит к изменению их фазового состава и структуры (слои ZrN остаются кристаллическими, а SiN_x – аморфными) (рисунок 2).

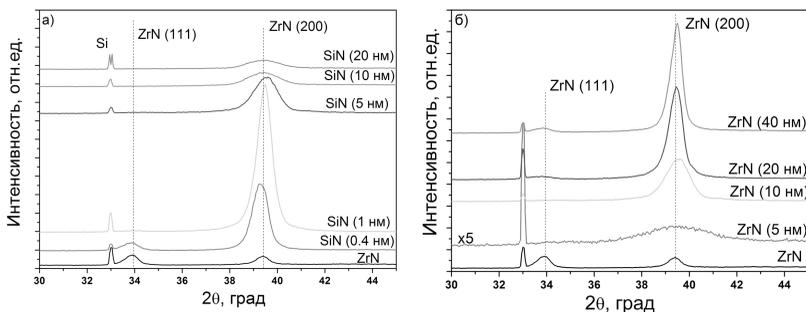


Рисунок 2 – Фрагменты рентгенограмм многослойных покрытий ZrN/SiN_x, сформированных при постоянной толщине слоя ZrN (10 нм) (а) и постоянной толщине слоя SiN_x (5 нм) (б) и облученных ионами Хе (180 кэВ, 5×10¹⁶ см⁻²).

Обнаружено, что облучение ионами ксенона многослойных покрытий с тонкими слоями нитрида кремния SiN_x (0,4 нм) происходит смещение дифракционной линии (200) ZrN в сторону меньших углов дифракции, свидетельствующее об увеличении относительного изменения межплоскостного расстояния $\Delta d/d$, в то время как в многослойных покрытиях с более толстыми слоями нитрида кремния SiN_x (1 нм и более) происходит уменьшение относительного изменения межплоскостного расстояния $\Delta d/d$ (рисунок 2). Обнаруженные закономерности свидетельствуют об изменении дефектности облученных слоев. На основании полученных данных в работе обсуждаются основные механизмы сегрегации собственных, радиационных и наведенных дефектов на межфазных границах, а также выявляется роль толщины слоев нитридов циркония и кремния на эффективность стока дефектов на границах.

1. Deng Jianxin, Liu Jianhua, Zhao Jinlong, Song Wenlong, Niu Ming, *Wear* 264 (2008) 298.
2. Jakrapong Kaewkhao, Pichet Limsuwan, HongJoo Kim and Mitra Djamal, *Adv. Mater. Res.* 770 (2013) 350.
3. S. Veprek, M. Haussmann, S. Reiprich, L. Shizhi, and J. Dian, *Surf. Coat. Technol.* 86–87 (1996) 394.
4. S. Hao, B. Delley, S. Veprek, and C. Stampfl, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 086102.
5. H. Soderberg, J. M. Molina-Aldareguia, T. Larsson, L. Hultman, and M. Oden, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 191902.
6. H. C. Barshilia, N. Selvakumar, G. Vignesh, K. S. Rajam, and A. Biswas, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (2009) 315.
7. I. Wadsworth, I. J. Smith, L. A. Donohue, and W.-D. Munz, *Surf. Coat. Technol.* 94–95 (1997) 315.
8. A. Misra, M. J. Demkowicz, X. Zhang and R. G. Hoagland, *JOM*, 59 (2007) 62.
9. I.A. Saladukhin, G. Abadias, A. Michel, *Thin Solid Films* 538 (2013) 32.
10. SRIM-2013: <http://www.srim.org>.

**Секция 6. Взаимодействие плазмы с поверхностью – физика и
технология**

Section 6. Plasma-surface interaction - physics and technology

FUTURE DIRECTIONS IN EDGE PLASMA PHYSICS AND PLASMA MATERIAL
INTERACTIONS IN FUSION DEVICES: SOME RESULTS FROM THE FES
COMMUNITY PLANNING WORKSHOPS 2015

S. I. Krasheninnikov

*University California San Diego, USA and National Research Nuclear University "Moscow
Engineering physics institute", Moscow, Russia, e-mail: skrash@mae.ucsd.edu*

In February 2015, Dr. Ed Synakowski, USDOE FES Associate Director, has announced a set of Community Planning Workshops that are intended to seek community engagement and input for future program planning activities (see the website <https://www.burningplasma.org/activities/?article=FES%20Community%20Planning%20Workshops%202015>). Particular objectives of the workshops are: discussion of near- and long-term research tasks, such as experiments that could be performed on existing experimental facilities; possible upgrade of existing facilities and diagnostics capabilities that would enable of enhance the research tasks; identification of areas for which modeling and simulations could be impactful. In my talk I'll present some results from two of these workshops, scheduled to take place in May-June 2015, which are aimed on the physics of edge plasma and plasma-material interactions in fusion devices.

GENERATION AND AMPLIFICATION OF MICROWAVE RADIATION BY THE INJECTION OF STRONG RELATIVISTIC ELECTRON BEAM IN A PLASMA WAVEGUIDE

P.S. Strelkov, D.K. Ulyanov

*Prokhorov General Physics Institute of Russian Academy of Sciences,
119991 Vavilov str.38, Moscow, Russia, ulyanov@fpl.gpi.ru*

A review of experimental studies of plasma relativistic microwave oscillators and amplifier is presented. Elements of the theory are also mentioned which allow to explain the observed facts. A some of plasma microwave oscillators (PRO) were created in the range 1.5 to 28 GHz with the power 50 MW tunable in a broad range of frequencies. Possibility of pulse to pulse radiation frequency control during a bunch in repetitively rated regime is presented. Plasma microwave amplifier was created in the range 9 to 13 GHz and 2.4 to 3.2 GHz with power 50 – 100 MW and the efficiency 5 – 10 %.

Plasma relativistic microwave electronics continues studies of plasma non-relativistic microwave electronics conducted in 1960th and 1970th in the Physical Technical institute, Kharkov, Ukraine, and the Institute of radio technology and electronics, Moscow, Russia. The reviews of these studies are in [1] and [2]. In 1974 (then our team was a part of the Lebedev Physical institute) investigations in the plasma relativistic microwave electronics started and in 1982 the first plasma relativistic microwave oscillator was created [3].

The most important difference in physical conditions of the new experiments due to the utilization of relativistic electron beams is the following. The relativism of electrons facilitates the difficult task of the extraction of microwaves from the plasma waveguide to the vacuum one.

Fig. 1 presents the scheme of the plasma microwave oscillator. The cylindrical waveguide 3 with the radius R is immersed in a longitudinal, homogeneous magnetic field. A hollow plasma 7 with the radius r_p and the wall thickness Δr_p is produced, $\Delta r_p \ll r_p$. A hollow relativistic electron beam 1 with the radius r_b and the wall thickness $\Delta r_b \ll r_b$ is injected into this plasma waveguide. The length of the waveguide is bounded by the edge of the central conductor 5 of the coaxial radiating unit. Microwaves are generated in the plasma waveguide, propagate along the vacuum coaxial waveguide and are radiated by the horn 4.

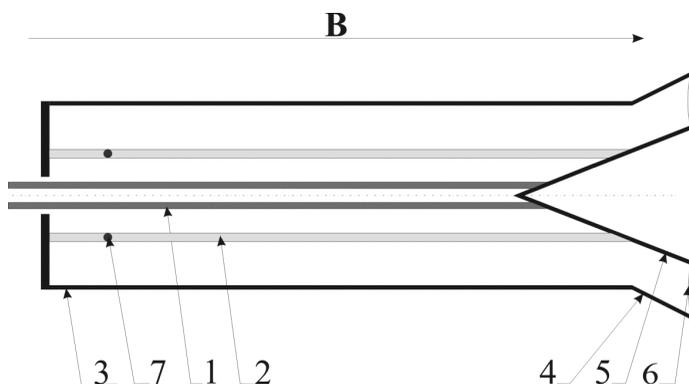


Fig. 1 Scheme of the plasma microwave oscillator. 1– REP, 2– plasma, 3–waveguide, 4– output horn, 5– collector, 6– output window, 7– plasma source

The operation principle of the microwave oscillator is the excitation of the slow plasma wave by an electron beam on basis of the effect of Vavilov and Cherenkov [4]. Fig. 2 presents the dispersion of the slow waves of a plasma waveguide for two values of plasma density and the dispersion of the wave of an electron beam space charge in the approach of a little beam current.

It is seen from Fig. 2 for the small value of plasma density the dispersion curves of the plasma and the beam do not intersect. As the plasma density rises, the intersection point ω^* appears when the condition of Vavilov and Cherenkov is fulfilled: the phase velocity of the wave is equal to the beam electrons speed. Hence, the interaction of the beam with plasma takes place only when the plasma density exceeds a threshold value. From Fig. 2 it is seen

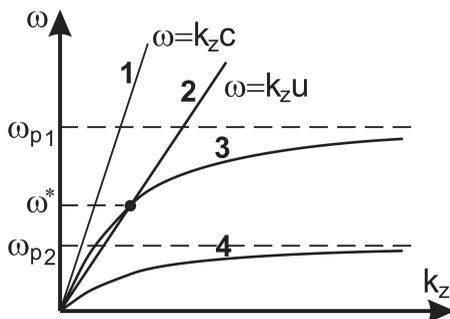


Fig. 2 Dispersion curves

also that a rise of the plasma density allows to increase the radiation frequency as the value of plasma frequency ω_p increases.

There is problem to transport microwaves from plasma waveguide to vacuum coaxial waveguide. The phase velocity of TEM mode of a coaxial waveguide is equal to the speed of light. The relativistic electron beam excites plasma wave with the phase velocity compared to the speed of light in vacuum. It leads to the decreasing of microwave power reflection coefficient from right end of plasma waveguide — κ_2 . The low value κ_2 is necessary for achievement of high efficiency of oscillator or amplifier. If the reflection coefficient of the plasma wave from the left border is κ_1 then the condition of switching on the self-oscillations in plasma waveguide with the length L is written as $\kappa_2\kappa_1e^{kL} > A$.

Experiment. Plasma was created by an additional electron beam with 600 eV of the electron energy. When this beam passed through the gas xenon with the pressure of $5 \cdot 10^{-4}$ Torr in a magnetic field of 1+2 T it created an annular plasma with the density up to $8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ [6]. After this a relativistic electron beam with the electron energy of 500 keV, the current of 1–2 kA and the pulse duration of 30, 100 or 1000 ns was injected into the plasma waveguide. High power microwave sources operates both single pulse and repetitively rated regimes. There are up to 50 pulse in 1 second bunch.

The following physical values were experimentally measured: the cathode potential (the full beam electrons energy), the plasma density in a.u., microwave pulse energy [7], and a waveform of the microwave signal from dipole antenna.

Plasma relativistic oscillator. PRO works both in single pulse and repetitively rated regimes. Fig.3 is represented typical spectrum of single pulse. Microwave power from 5 up to 20 GHz with power level about 50 MW is generated.

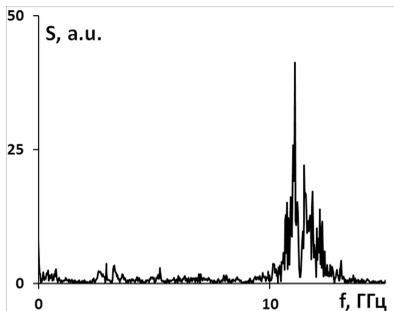


Fig. 3 PRO spectrum

20 pulses in a bunch were achieved on another PRO. Fig. 4 presents the dependence of the 3d spectra on shot number in a bunch. It demonstrates the possibility PRO generated frequency manipulation during a bunch. Both monotonic mean frequency increasing and step regimes are presented. Generation stable frequency in all pulse of the sequence is achieved too.

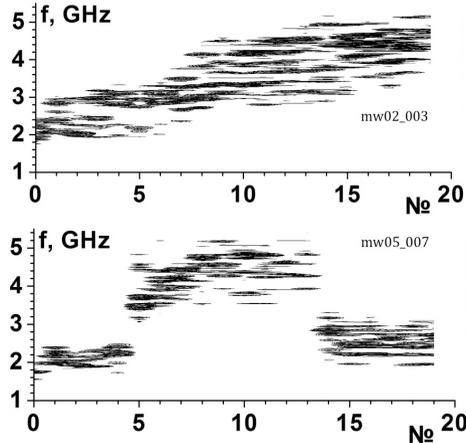


Fig. 4 PRO spectra in repetitively rated regim 20 pulses. 1– grows frequency regime (1.8 to 5 GHz), 2– two step regime (2 and 4 GHz)

High Power Ultra Wideband oscillator. Tunable High Power Ultra Wideband plasma oscillator is another type of high power devices. Fig. 5 demonstrates time dependence of microwave spectra. 100 MW power was obtained in the 600 ns pulse. The pulse energy was 16 J. It is shown that all frequency in 3.5 GHz bandwidth generates simultaneously during the pulse. A distinguishing feature of this device is that microwave pulse is equal to 600 ns. The pulse duration of similar high power ultra wide band oscillator is about one nanosecond.

Plasma relativistic microwave amplifier. In the plasma microwave devices, a variation in the plasma density allows variations in the properties of the electrodynamic

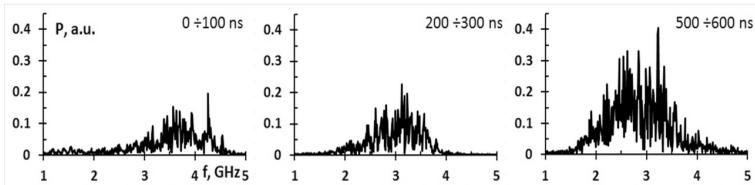


Fig. 5 Time dependence of High Power Ultra Wideband plasma oscillator Spectra

structure. Such a variation is impossible in the vacuum microwave electronics. The last difference is important for practical applications, since it enables one to create microwave oscillators with a sevenfold variation in the frequency [8]. The monochromatic radiation can be generated in the plasma microwave oscillators at low frequencies with a frequency tuning by a factor of 1.5 [9]. However, the stepwise frequency tuning is implemented owing to the transitions between the longitudinal modes. In the plasma microwave amplifiers, one can generate the monochromatic radiation with a smooth electronic frequency tuning in a relatively wide range owing to a variation in the frequency of the input signal. The example of possibility to change microwave frequency is shown on fig 6. This is spectra of microwave pulses of 300 ns with a power of 60 to 100 MW.

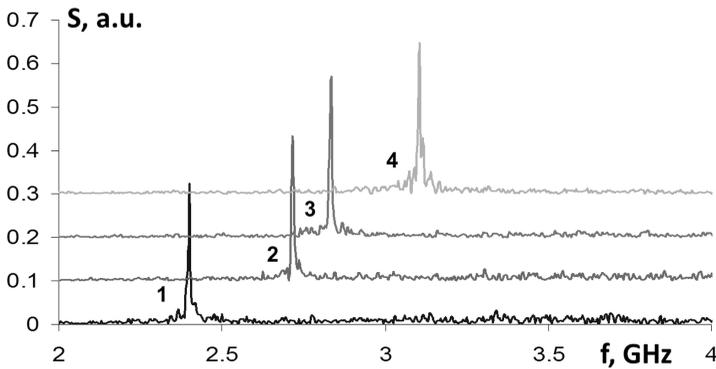


Fig. 6 Amplifier. 1–2.4 GHz), 2–2.7 GHz, 3–2.83 GHz, 4–3.1 GHz

The scheme of the plasma microwave amplifier is similar to scheme of the plasma microwave oscillator fig.1. The amplifier has two additional junctions: an input device for inputting a microwave signal and the absorber. The absorber is required for suppressing self-excitation of microwave source. The study of plasma microwave amplifier is published in [10-13].

- [1] Fainberg Ya. B.// Plasma Physics Reports, 26, 4, 335, 2000.
- [2] Bernashevski G. A., Bogdanov E. V., Kislov V. Ia., Chernov Z. S//. M.: Sov. radio, 1965 (in Russian).
- [3] Kuzelev M. V., Mukhametzyanov F. Kh., Rabinovich M. S., Rukhadze A. A., Strelkov P. S., Shkvarunets A. G. // Sov. Phys. JETP, 54, 780, 1982.
- [4] Kuzelev M. V., Loza O. T., Rukhadze A. A., Strelkov P. S., Shkvarunets A. G. // Plasma Physics Reports, 27 (8), 669–691, 2001.

- [5] Kartashov I. N., Krasil'nikov M. A., Kuzelev M. V. // *Journal of Communications Technology and Electronics*, 44 (12), 1385, 1999.
- [6] Loza O. T., Ponomarev A. V., Strelkov P. S., Ulyanov D. K., Shkvarunets A. G.// *Plasma Phys. Reports*, 23 (3), 201–208, 1997.
- [7] Shkvarunets A. G. A // *Instruments and Experimental Techniques* 39 (4), 535–538, 1996.
- [8] Strelkov P. S., Ul'yanov D. K.// *Plasma Physics Reports* 26 (4), 303–307, 2000.
- [9] Bogdankevich I. L., Ivanov I. E., Loza O. T. et al.// *Plasma Physics Reports*, 28 (8), 690–698, 2002.
- [10] Ponomarev A. V., Strelkov P. S.// *Plasma Physics Reports*, 30 (1), 62–68, 2004.
- [11] Ivanov I.E., Strelkov P.S., Shumeiko D.V. // *Journal of Communications Technology and Electronics*, 2009, Vol. 54, No. 9, pp. 1035–1041
- [12] Strelkov P. S., Ivanov I. E., and Shumeiko D. V.// *Plasma Physics Reports*, 2012, Vol. 38, No. 6, pp. 488–495
- [13] Strelkov P.S., Tarakanov V.P., Ivanov I.E., Shumeiko D.V. // *Plasma Physics Reports*, 2014, Vol. 40, No. 8, pp. 640–649, 2014.

Plasma-Surface Interactions during normal and abnormal Tokamak operation

Ahmed Hassanein and HEIGHTS Team

School of Nuclear Engineering, Purdue University,

West Lafayette, IN 47907, USA

hassanein@purdue.edu

Plasma instability events such as disruptions edge-localized modes (ELM), vertical displacement events (VDE), and runaway electrons, are all very serious events and the most limiting factor for successful Tokamak reactor concept. Comprehensive research efforts are being developed utilizing the powerful and unique HEIGHTS simulation package to study self-consistently various effects of high particle and power transients on material operation/selection. The ultimate objectives of PMI simulations are to establish comprehensive understanding of all issues that affect wall performance and to develop innovative concepts and conditions for the best and successful operation of future devices. The HEIGHTS package contains numerous integrated models that include plasma and particle energy deposition, material bulk thermal response, surface melt-layer formation and movement, near-surface vapor-shield formation and evolution, photon line and continuum radiation transport, atomic and molecular processes of surface materials in the plasma, and photon radiation/vapor motion effects on nearby components, all in 3-D configurations. HEIGHTS was extensively tested and benchmarked against worldwide laboratory experiments as well as Tokamak fusion devices. The package is also extensively benchmarked using laser and discharge-produced plasma for advanced lithography.

HEIGHTS investigated in detail the effects of plasma instabilities including disruptions, ELMs, VDEs, and runaway electrons on plasma facing components (PFC) and predicted/analyzed ways for mitigating such effects. Plasma instabilities can cause both surface and bulk damage to plasma-facing and structural materials. The simulation showed that disruptions and high power ELMs cause excessive target erosion of candidate materials such as Be, C, and W and possible plasma contamination. The simulation also showed that, in addition to the severe surface erosion, a single event such as VDE or runaway electrons could severely damage the reactor structural materials and disrupt operation for a significant time.

Numerous methods for mitigating the effects of plasma instabilities on PFC materials lifetime and on plasma core contamination were studied using HEIGHTS. Protection of PFC components using liquid metals flow, boron coating, inserts of thin layers of high-Z materials, and neon gas puff were analyzed in details.

HEIGHTS studied the overall effects of disruptions and giant ELMs on PFC. Figure 1(a) shows predicted erosion of carbon surface and relative values of plasma energy deposition and radiation energy of evaporated carbon to the divertor surface during disruption event. Self-consistent modeling included plasma particles deposition, divertor coating material melting, vaporization, ionization, and as result plasma plume formation and hydrodynamic expansion with shielding effect on the following core plasma deposition on divertor and with radiation fluxes to the nearby components. Figure 1(b) demonstrates the absorption of the disrupting plasma energy by evaporated carbon.

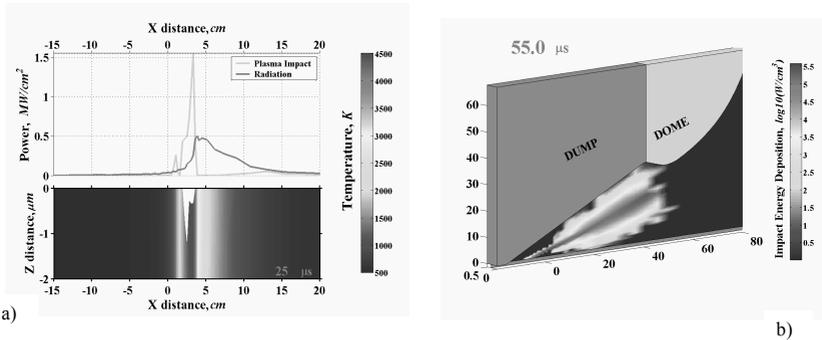


Fig. 1 a) Temperature distribution of evaporated and ionized carbon from divertor surface; b) Deposition of disruption plasma energy in the divertor region

Figure 2 shows predicted results of energy impact at VDE: copper and water bulk temperatures along the tube at the start of coolant wall melting for ITER-like divertor mockup structure with 5-mm W coating and for the channel with swirl tape insert. VDE energy impact considered in the modeling was as plasma energy density of 60 MJm^{-2} deposited over 0.5 s. As shown in figure, intensive thermal load from the wall along channel can significantly increase water bulk temperature and impair the water condition from being a better heat transfer at the end of simulated ITER-like module with length of 1.5 m.

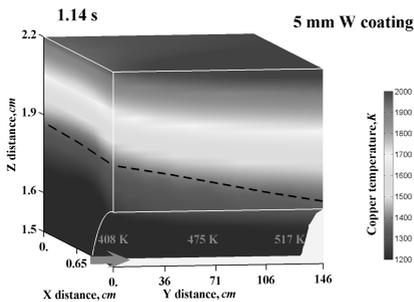


Fig. 2. Copper surface temperatures in dependence on tungsten layer thickness for smooth tube and tube with swirl tape insert (inlet water temperature of 403 K)

HEIGHTS also studied the effects of runaway electrons on PFC. The calculations were carried assuming a total energy density of 50 MJm^{-2} , 50 MeV incident electrons energy, magnetic field angle of 5 deg, in a magnetic field value 8 T (inboard wall), and an impact duration 0.01 s. It is shown that for a standard geometry of first wall with beryllium armor on

Cu substrate (Fig. 3(a)), Be can melt at the interface with the structural Cu material. To prevent melting of the heat sink and possible mitigation of the effect of runaway electrons, two solutions were proposed: increasing the beryllium thickness, or use of an additional "slowing down" insert layer above the heat sink structure. Because beryllium is harder to use (being toxic, etc) the second option was proposed for the first wall heat protection. Figure 3(b) shows the temperature distribution as a function of the mockup depth for two cases: for 0.8 mm-thickness of W layer between Be and Cu and for 0.1-thickness of tungsten inside of Be layer.

The simulation results of the effects of various plasma instabilities will be shown in movies in 3-D reactor geometry.

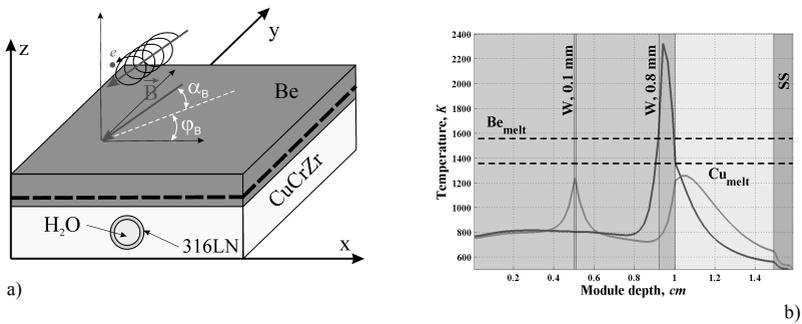


Fig. 3 a) Schematic of first wall geometry and configuration; b) Influence of tungsten layer location and thickness on Be and Cu temperature

FABRICATION OF FINE-DISPERSED COATINGS AT DEPOSITION WITH SIMULTANEOUS SPUTTERING

A.V. Rogov¹, Yu.V. Martynenko^{1,2}, Yu.V. Kapustin¹, N.E. Belova¹

¹NRC "Kurchatov institute", 123182, Russia, Moscow, Akademika Kurchatova sq., 1
E-mail: alex-rogov@yandex.ru

²National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute),
Russia, Moscow, Kashirskoe highway, 31

New low temperature method of homogeneous Mo nanocrystallite coating formation was developed. The coating was formed at magnetron Mo deposition on polished Mo polycrystalline substrate with simultaneous ion sputtering. Deposition and sputtering were performed in combined discharge of magnetron – hole cathode [1]. X-ray diffractometry and SEM were used for coating structure investigation. A theoretical model was developed for coating formation by proposed method. At low excess of deposition rate over sputtering rate uncontrolled fast growth of some Mo crystallites is effectively suppressed, being fine dispersed coating is formed. Such coatings can be used as a radiation stable reflecting coatings for high temperature plasma diagnostic mirrors [2, 3]. The proposed method can be used also for other materials modification, semiconductors included.

For ion sputtering cylindrical hole cathode was used made from stainless steel with length 65 mm. Substrate was placed on stainless holder at bottom of cylindrical hole cathode. All elements of hole cathode were initially coated with Mo to reach chemical homogeneity of received coating. Magnetron with isolated anode was placed at the open part of hole cathode. Polished Mo mirrors 3 mm thick with diameter 25 mm were used as substrates. Magnetron cathode with diameter 25 mm was made also from Mo. Two independent power sources were used for magnetron and hole cathode with maximal output 750 V. Magnetron anode was used also as anode for hole cathode. Experimental scheme is shown in figure 1.

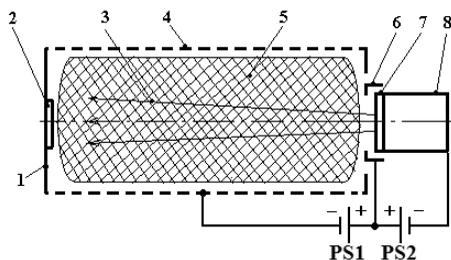


Figure 1. Experimental scheme: substrate holder (1), substrate (2), flow of sputtered in magnetron material (3), cylindrical hole cathode (4), region of hole cathode discharge (5), magnetron anode (6), magnetron cathode (7), magnetron body (8), power source of hole cathode (PS1), power source of magnetron (PS2)

Argon was used as working gas. Coating deposition was carried without addition heating at one gas pressure in all experiments. Two different deposition regimes were studied. In first case deposition lasts $T_1 = 130$ min, average magnetron discharge current was $I_{1m} = 165$ mA, average magnetron voltage was $U_1 = 303$ V, average current of hole cathode was $I_{1hc} = 60$ mA, average voltage of hole cathode was $U_{1hc} = 417$ V, coating thickness was $h_1 = 1$ μm and deposition rate 0.1 nm/s. In the second case $T_2 = 600$ min, $I_{2m} = 257$ mA, $U_2 = 293$ V, $I_{2hc} = 80$ mA, $U_{2hc} = 289$ V, coating thickness was $h_2 = 1.2$ μm and deposition rate 0.03 nm/s. In second experiment decrease of voltage in hole cathode was caused by charge particles exchange with magnetron. Surface reliefs on both samples are shown in the figures 2 and 3. Substrate surface relief after sputtering of top surface defects layer is shown in the figure 4.

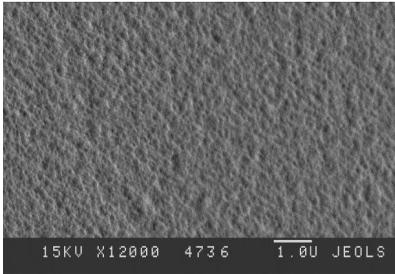


Figure 2. Deposition rate $R_1 = 0.1$ nm/min (marker 1 μm)

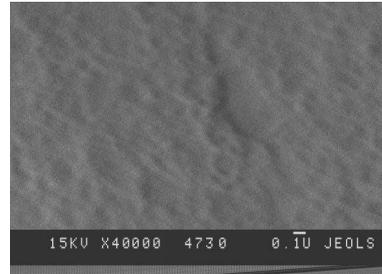


Figure 3. Deposition rate $R_2 = 0.03$ nm/min (marker 0.1 μm)

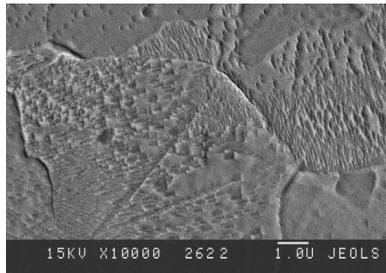


Figure 4. Grains on substrate surface after sputtering of top surface defects layer (marker 1 μm)

Typical grain size on substrate surface is 10 μm . Surfaces of coatings in both cases are smooth and homogeneous. Earlier in [1] surface smoothing was observed at deposition with simultaneous sputtering being polishing defects and scratches disappear and don't seen even after remove of all top surface layer.

X-ray diffractometry shows that coatings consist of BCC crystallites with direction [110] oriented normal to the surface. Crystallites transversal sizes are 6-7 nm for first case and 8-9 nm for second case.

A model of structure formation at deposition with simultaneous sputtering was developed. The model assumes that crystallites size is determined by size of nuclei, on which the crystallites grow. Size of atom cluster – nuclei is limited by cluster destruction under ion bombardment. At initial stage concentration of free diffusing adatoms on the surface is determined by their joining into clusters and equals $C = (q/(\pi \cdot D))^{1/2}$ ($q = q_0 - j \cdot Y$, q_0 is the atom deposition rate, $j \cdot Y$ is the sputtering rate, j is the ion current density, Y is the sputtering yield, D is the diffusion coefficient, which can be not only thermal activated, but also radiation activated). In this stage maximal atoms number in cluster is

$$n_{\max} = (D \cdot q / \pi) \cdot a^{-4} \cdot (j \cdot Y_S)^{-2},$$

Y_S is the atoms number separated from a cluster when an ion hits the edge of cluster with width equal an interatomic space a ($d = a \cdot n^{1/2}$ is the cluster diameter). But at high cluster concentration N distance between adatoms becomes higher than distance between clusters ($N^{1/2} - a \cdot n_{\max}^{1/2}$). Then new clusters formation decreases and all new atoms appearing on the substrate join to clusters. Thus the final cluster size is

$$d = N^{1/2} + a \cdot n_{\max}^{1/2} = (\pi \cdot D / q)^{1/4} + (D \cdot q)^{1/2} \cdot a^{-1} \cdot (j \cdot Y_S)^{-1}.$$

Cluster size is minimal at $q_m = (j \cdot a / 2)^{4/3} \cdot D^{-1/3}$. Calculated crystallites sizes are 5 nm for first case and 6.7 nm for second case.

Experiments and model show that coatings fabricated at deposition with simultaneous sputtering have nano size, mono dimension structure with mono oriented columns. Preliminary surface cleaning (by sputtering) and smooth transition to deposition regime result in good adhesion.

1. A.V. Rogov, M.Yu. Nagel, Yu.V. Martynenko. Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion, 2013, V. 36, № 2, p. 19-24.
2. A.V. Rogov, K.Yu. Vukolov. Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion, 2005, № 1, p. 9 – 25.
3. A.V. Rogov, K.Yu. Vukolov, A.V. Gorshkov, V.M. Gureev. Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion, 2005, № 2, p. 39 – 55.

COMPARISON OF EROSION AND DEPOSITION IN JET DURING CARBON AND ITER-LIKE CAMPAIGNS

S. Krat^{1,2}, Yu. Gasparyan¹, A. Pisarev¹, M. Mayer², G. de Saint-Aubin², I. Bykov³, P. Coad⁴, J. Likonen⁵, W. van Renterghem⁶, C. Ruset⁷, A. Widdowson⁴, JET-EFDA contributors

¹National Research Nuclear University “MEPhI”, Moscow, Russia,
e-mail: stepan.krat@gmail.com

²Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany

³Fusion Plasma Physics, Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, Sweden

⁴Culham Science Centre, Abingdon, United Kingdom

⁵VTT, Association EURATOM-Tekes, Finland

⁶Studiecentrum Voor Kernenergie, Centre D’etude De L’energie Nucleaire, Mol, Belgium

⁷National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Bucharest, Romania

*See the appendix of F. Romanelli et al., Proc 24th IAEA Fusion Energy Conference 2012, San Diego, USA

Erosion of plasma facing elements in fusion devices is an important question affecting their lifetimes. Redeposition of eroded materials may lead to accumulation of hydrogen isotopes, which makes it an important problem from the perspective of radiological safety. Redeposition in layers with carbon and beryllium could be a channel for hydrogen isotope accumulation.

In 2010, first wall of JET tokamak (Britain) has been completely changed from fully carbon to ITER-like, comprised of Be and W covered tiles [1]. Comparing erosion and deposition in various areas of the installation, such as the inner wall, inner and outer divertor, shadowed areas in the divertor, with data obtained during the carbon phase [2-4], is a priority. Some results dealing with new ITER-like wall have been published already [5-8], but there are still a lot of questions. Among them is carbon redeposition in the divertor. Carbon has been observed in “fully metal” systems, including JET, and its presence can lead to formation of hydrocarbon and mixed carbon-containing films with high hydrogen isotope content. It is also possible that beryllium films could be co-deposited with hydrogen isotopes in shadow regions of the divertor. Erosion distribution on the inner wall in comparison with carbon campaigns is also an important question.

In this work, erosion and deposition of plasma facing materials in JET tokamak during carbon phase campaigns and ITER-like campaign are compared for such areas as inner wall between inner limiter, inner and outer divertors, shadowed areas in inner and outer divertor, as well as under the load-bearing tile.

For quantitative surface analysis, ion beam analysis (IBA) was used. Rutherford backscattering (RBS) using protons p^+ and $^4\text{He}^+$ ions at various energies was used to analyze the surface composition of samples from all investigated areas, mainly to study material

erosion. Nuclear reaction analysis (NRA) with $^3\text{He}^+$ ions at various energies were used to complement RBS and to obtain deuterium content and depth distribution in the studied samples. In addition to IBA methods, scanning electron microscopy (SEM) was used for divertor analysis.

Inner wall erosion was studied using long term samples (LTS) [8]. The samples were spread over the inner wall: four samples were mounted in octant 4 at different poloidal locations (tiles 2, 5, 8 and 11), five samples were mounted close to the inner midplane in the 8th tiles in different octants (octants 1, 3, 5, 6 and 8 for carbon phase campaigns and octants 1, 2, 5, 6 and 8 for ITER-like campaign). LTS surface was coated with beryllium, carbon and tungsten, depending on the experimental campaign (Be and W during ITER-like campaign, C, Be and W during carbon phase campaigns). Net erosion rates were calculated from the amounts of the eroded material for all samples, using total successful ($I_p > 0.7$ MA) discharge times obtained from JET discharge statistics.

The average erosion rate of W markers during the discharge campaign 2011-2012 (9.2×10^{11} atoms/cm²s) was very close to the one for the discharge campaign 2001-2004 (8.4×10^{11} atoms/cm²s). In both campaigns both toroidal and poloidal erosion distributions were mostly homogeneous.

The toroidal erosion distribution of Be was similar for both 2005-2009 and 2011-2012 campaigns. The erosion distribution had small maxima in the 1st, 4th and 8th octants. The carbon net erosion rate distribution during the 2005-2009 campaign had a similar shape except for the first octant, with small maxima at the 4th and 8th octants.

The poloidal distribution had a maximum near the midplane (8th tile) and a sharp decrease in erosion towards the bottom (11th tile) during the 2011-2012 campaign and was mostly homogeneous (with a maximum difference of 15% in erosion between tiles) during the 2005-2009 campaign.

The average net erosion rate of the Be markers during the discharge campaign 2011-2012 (0.55×10^{14} atoms/cm²s) was about 50% of that for the discharge campaign 2005-2009 (1.2×10^{14} atoms/cm²s). This means that the net erosion rate for the ITER-like inner wall of JET was about 1/5th - 1/4th of that for the carbon-coated inner wall. Be redeposition from the limiters or from the recessed inner wall tiles is a possible explanation of this decrease, compared to the net erosion rate of Be during the 2005-2009 campaign. Chemical erosion of C by low energy particles is the most probable explanation for the comparatively lower Be net erosion rate during the 2005-2009 campaign.

Seven tiles from JET inner and outer divertor have been analyzed after 2011-2012 campaigns – three from inner divertor (tiles 1, 3, 4), three from outer divertor (tiles 6, 7, 8) (see fig. 1) and one adjacent to tile 1 of the inner divertor (tile 0). Tiles were made out of carbon fiber composite (CFC), covered in a thick layer of tungsten (10-20 μm). The analyzed tiles, except tile 0, were further covered with a tungsten marker layer 3 μm thick with a 3 μm thick molybdenum interlayer between the marker layer and the main protective layer. To study tungsten redeposition, there was no tungsten marker layer deposited on top of molybdenum layer on tile 3. Erosion patterns have been compared to those observed in divertor during carbon phase campaigns with the same divertor configuration.

No indications of strong erosion were observed anywhere but at the center of the vertical area of the inner divertor (tile 3) after the ITER-like campaign; this strong erosion area was not observed in prior carbon campaigns. Lack of strong erosion in the outer divertor is also characteristic for the carbon phase campaigns [2]. While some rough correlation could be drawn between deposition patterns and strike point distribution, they can not be said to correspond fully.

Most of the deposition occurred on the tiles 0 and 1 of the inner divertor, with more than 66% of all deposits located in the divertor deposited there. In total, 52 g of Be, 12 g of C and 0.9 g of D were located in the divertor after the experimental campaign. These data were compared to those obtained during carbon phase campaigns.

To study deposition in the shadowed areas of the divertor, cavity samples were used during 1999-2001, 2005-2009 and 2011-2012 campaigns. They consisted of two parallel silicon plates in a metal frame, forming a cavity. The top plate had an entrance slit of a known width. Particles entering the cavity through the slit could either stick to the bottom plate and form a precursor for film deposition, or could be reflected from it, or could transform into a non-reactive molecule. These processes gave a film thickness distribution, from which information about the sticking coefficient can be acquired. If the sticking coefficient is high, then the probability for sticking at the first hit surface is large. In this case the cavities act as pinhole cameras which allow to reconstruct the source distribution of the radicals.

The deposition profiles were compared for carbon and ITER-like campaigns, as well as the particle sources, and absolute amounts of deposits. Lower deposition and deuterium accumulation was observed during IER-like campaign.

Erosion and deposition in JET was studied both during the carbon phase and after ITER-like wall was installed. Overall, lower erosion was observed on the inner wall and lower

deposition and deuterium accumulation were observed in the divertor during 2011-2012 campaign with ITER-like wall.

- [1] G.F. Matthews, M. Beurskens, S. Brezinsek, M. Groth, E. Joffrin, A. Loving, M. Kear, M.L. Mayoral, R. Neu, P. Prior, V. Riccardo, F. Rimini, M. Rubel, G. Sips, E. Villedieu, P.d. Vries, M.L. Watkins, E.-J. contributors, JET ITER-like wall—overview and experimental programme, *Physica Scripta*, T145 (2011) 014001.
- [2] S. Krat, J.P. Coad, Y. Gasparyan, A. Hakola, J. Likonen, M. Mayer, A. Pisarev, A. Widdowson, Erosion and deposition on JET divertor and limiter tiles during the experimental campaigns 2005–2009, *Journal of Nuclear Materials*, 438, Supplement (2013) S742-S745.
- [3] S. Krat, Y. Gasparyan, A. Pisarev, M. Mayer, U. von Toussaint, P. Coad, A. Widdowson, Hydrocarbon film deposition inside cavity samples in remote areas of the JET divertor during the 1999–2001 and 2005–2009 campaigns, *Journal of Nuclear Materials*.
- [4] M. Mayer, S. Krat, J.P. Coad, A. Hakola, J. Likonen, S. Lindig, A. Widdowson, Erosion at the inner wall of JET during the discharge campaigns 2001–2009, *Journal of Nuclear Materials*, 438, Supplement (2013) S780-S783.
- [5] J.P. Coad, E. Alves, N.P. Barradas, A. Baron-Wiechec, N. Catarino, K. Heinola, J. Likonen, M. Mayer, G.F. Matthews, P. Petersson, A. Widdowson, J.-E. Contributors, Surface analysis of tiles and samples exposed to the first JET campaigns with the ITER-like wall, *Physica Scripta*, 2014 (2014) 014012.
- [6] K. Heinola, C.F. Ayres, A. Baron-Wiechec, J.P. Coad, J. Likonen, G.F. Matthews, A. Widdowson, J.-E. Contributors, Tile profiling analysis of samples from the JET ITER-like wall and carbon wall, *Physica Scripta*, T159 (2014) 014013.
- [7] A. Widdowson, E. Alves, C.F. Ayres, A. Baron-Wiechec, S. Brezinsek, N. Catarino, J.P. Coad, K. Heinola, J. Likonen, G.F. Matthews, M. Mayer, M. Rubel, Material migration patterns and overview of first surface analysis of the JET ITER-like wall, *Physica Scripta*, T159 (2014).
- [8] S. Krat, Y. Gasparyan, A. Pisarev, I. Bykov, M. Mayer, G. de Saint Aubin, M. Balden, C.P. Lungu, A. Widdowson, Erosion at the inner wall of JET during the discharge campaign 2011–2012 in comparison with previous campaigns, *Journal of Nuclear Materials*, 456 (2015) 106-110.

PERMEATION PROBES FOR HYDROGEN RETENTION MEASUREMENTS

A. Kuzmin¹, H. Zushi¹, I. Takagi², K. Hanada¹, Y. Oyama³, S. Sharma⁴, A. Rusinov¹, Y. Hirooka³, H. Zhou⁶, M. Kobayashi⁵, M. Sakamoto⁷, N. Youshida¹, K. Nakamura¹, A. Fujisawa¹, K. Matsuoka¹, H. Idei¹, Y. Nagashima¹, M. Hasegawa¹, T. Onchi¹, K. Mishra³, S. Banerjee⁴

¹ AFRC, Kyushu University, 6-1 Kasugakoen, Kasuga, Fukuoka, 816-8580, Japan, e-mail: kuzmin@triam.kyushu-u.ac.jp;

² DNE, Kyoto University, Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501, Japan

³ IGSES, Kyushu University, 6-1 Kasugakoen, Kasuga, Fukuoka, 816-8580, Japan

⁴ Institute for Plasma Research, Ahmadabad, Gujrat, India

⁵ National Institute for Fusion Science, 322-6 Oroshi, Toki, Gifu, 509-5292, Japan

⁶ Graduate School for Advanced Studies, 322-6 Oroshi, Toki, Gifu, 509-5292, Japan

⁷ PRC, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, 305-8577, Japan

Hydrogen (H) retention in the plasma facing components (PFC) of fusion devices remains an open issue. Recent retention studies in the JET tokamak [1] compare ITER-like wall with carbon wall, showing ~10 lower long term retention for the metal wall, estimated with global gas balance. Analysis in ASDEX-U [2] shows wall saturation after injecting some H fluence release and retention fluxes remains in balance until the end of the discharge. In our experiments with lower plasma densities but longer pulses balance of the release and retention fluxes changes and strong release starts in some discharges. Net wall H inventory in QUEST during the steady state tokamak operation (SSTO), estimated with global gas balance, is ~ 70 – 80% of the fuelled H amount. Note that there are only metallic PFCs in QUEST. Since gas balance cannot distinguish retention and release fluxes and only net inventory could be calculated, for better understanding of the balance between retention and release fluxes additional diagnostic is needed for direct retention measurements. Membrane probes for plasma driven permeation (PDP) detection could be used. PDPs were previously used in number of plasma devices, Ni PDPs were successfully used in Heliotron [3] and QUEST [4] in discharge cleaning plasmas with high neutral H density, their response time was and sensitivity was not sufficient for measurements in tokamak plasmas. Development of PdCu probes increased sensitivity of PDP $\sim 10^3$ compared with Ni membranes, allowing to measure permeated H flux Γ_{perm} in SSTO.

QUEST is a medium sized spherical tokamak [5] with the major and minor radii of 0.68 and 0.4 m, respectively. Typical parameters in the core and SOL/wall regions for SSTO driven by electron cyclotron waves ECWs are as follows: $T_e \sim 400\text{-}600$ eV, $nl \sim 1\text{-}2 \times 10^{18}$ m⁻², T_i is 10-20 eV. The magnetic field B_T is 0.15 T and I_p is 20 kA. In the SOL and on the top and bottom plates, $T_e^{sol} \sim 5\text{-}20$ eV, $n_e^{sol} \sim 2\text{-}6 \times 10^{15}$ m⁻³, and $T_e^{div} \sim 5\text{-}10$ eV, measured by Langmuir

probe arrays. The RF power at 8.2 GHz is < 100 kW. The cross sectional view of the vessel and diagnostic systems is shown schematically in Fig. 1.

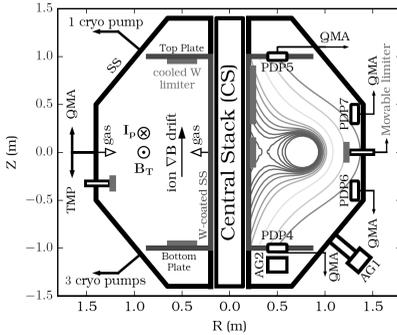


Fig.1. QUEST experimental setup. PDPs (permeation probes), AGs, inboard and outboard gas puff. Three (bottom) and one (top) cryogenic pumps and one TMP at the mid-plane. Black line - stainless steel (SS) vessel, cyan line - W covered SS. Green rectangles - water cooled W limiters. Inboard null magnetic configuration (in the right side).

pulses $T_{\text{wal}}^{\text{W}} < 180^{\circ}\text{C}$. Pumping systems consists of four cryogenic pumps located at different toroidal positions and one turbo molecular pump at the mid plane. Total pressure P_{total} in the vessel is measured by ASDEX gauges [7] located below the bottom plate (AG2), and the fast ionization gauge AG1 at the wall. Partial gas pressures (H_2 and He) are measured by a quadrupole mass-analyzer (QMA). All gauges are calibrated using standard (H_2 and He) leaks.

PDPs are located at 4 different positions, at the top and bottom plates (PDP4 and 5) and at the „side“ wall (PDP6 and 7). Each probe upstream side is in the QUEST chamber and downstream sides are connected to separate pumping systems with quadrupole mass-analyzer (QMA). The membrane thickness and temperature are $20 \mu\text{m}$ and 300°C , respectively. The detection area A_{pdp} is $\sim 7.5 \times 10^{-3} \text{ m}^2$. QMA are absolutely calibrated by a standard H_2 leak and relative sensitivity for probes is also checked in H_2 gas ($P_{\text{H}_2} \sim 2.6 \text{ Pa}$), showing that a change of recombination (k_u (upstream), k_d (downstream)) and diffusion (D) coefficients is less than 10% after experimental campaign. Probes are sensitive to both neutral and ion fluxes, but significant permeation of the hydrogen gas starts at pressures ($P \sim 0.1 \text{ Pa}$) much higher than our operating pressures ($\sim 10^{-3}$ - 10^{-5} Pa).

The vessel volume is 13.5 m^3 and the total surface area of the plasma facing components PFCs is $\sim 35 \text{ m}^2$. The vessel is made of stainless steel (SS) SUS316 ($\sim 70\%$ of PFCs) and about 30 % of PFCs (center stack and top/bottom plates) are SS with atmospheric plasma sprayed W coating with thickness of $125 \pm 25 \mu\text{m}$ and monoblock W limiters. The vessel („side“ wall, shown with black line in Fig.1.) T_{wal} is controlled at 100°C . W-limiters (except bottom plate) are water cooled and $T_{\text{lim}} \sim 30$ - 40°C . Four limiters are located at top and bottom plates and eight limiters are on CS. W-coated SS walls (cyan lines in Fig.1.) are not actively cooled, during long

Incident H flux Γ_{inc} is numerically calculated to fit Γ_{pdp} using diffusion code TMAP7 [8]. The experimental curves were well reproduced by the numerical fits, the range of the parameters in which the similar fits could be obtained, the fits were checked with large sets of parameters i.e. D , k_u , k_d , and Γ_{inc} , fitting errors were calculated for each set of parameters. The minimum fitting error corresponds to $D = (2.9 \pm 0.2) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $k_u = (1.3 \pm 0.6) \times 10^{-33} \text{ m}^4 \text{ s}^{-1}$, $k_d = (7.0 \pm 0.4) \times 10^{-34} \text{ m}^4 \text{ s}^{-1}$, this results are of the same order with laboratory experimental results for recombination coefficient measurements for the same PdCu alloy ($k_u \sim k_d \sim 10^{-33} \text{ m}^4 \text{ s}^{-1}$).

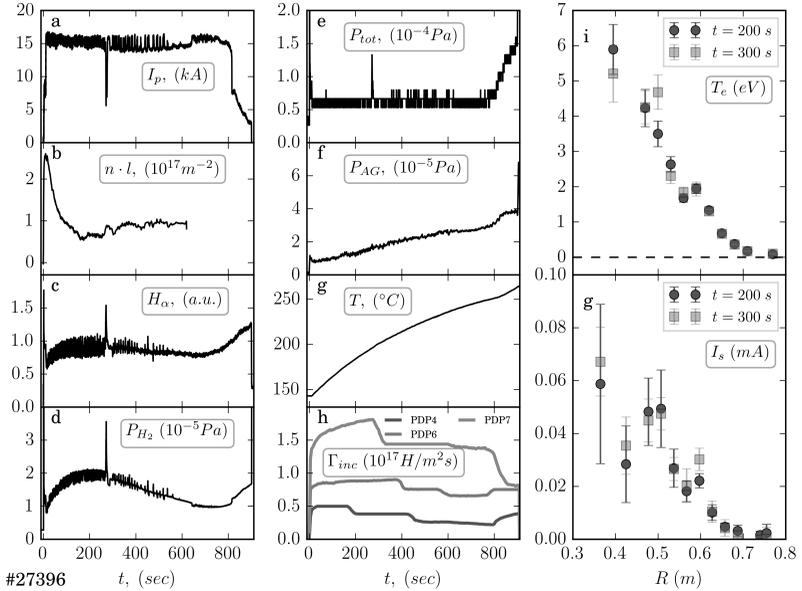


Fig.2. Plasma parameters in typical SSTO (#27396). (a) plasma current, (b) line integrated plasma density, (c) H_α , (d) hydrogen pressure (QMA), (e) total pressure (AG1), (f) total pressure (AG2), (g) wall temperature, (h) evaluated Γ_{inc} at three locations, (i) radial distribution of the electron temperature at $t = 200$ and 300 s, (g) radial distribution of the langmuir probe saturation current at $t = 200$ and 300 s.

To achieve long duration SSTO gas injection is feedback controlled to keep H_α radiation in a given range, SSTO up to ~ 820 sec was achieved (see Fig.2). Gradual decrease of the fueled amount of H was required to maintain I_p and n constant. Non-stationary evolutions were seen on P_{AG} and T_{wall} at the small area on the bottom plate. The former was linearly rising, though P_{total} was constant. T_{wall} on the most of the PFCs were kept at 180°C . So their variations may not affect the evolution of global gas balance. Γ_{inc} for PDP7 dropped suddenly

after abnormal event at $t \sim 300$ s and small changes in Γ_{inc} for other PDPs occurred at several times, which suggests that the redistribution of the retention flux occurs at several times during SSTO. Finally, all parameters changed at 800 s and their variations caused the plasma current termination. In this event particle fluxes to the walls monitored by I_s , PDP4 and PDP6 behaved differently from PDP7. Noticeable drop in Γ_{inc} also indicates fast change of the local equilibrium of release and retention. Γ_{inc} is higher at the “side” walls (PDP6 and 7). Radial distribution of the T_e and I_s measured by the Langmuir probe array shows (Fig.2. i, g) shows that negligibly small amount of H ions can reach PDP6 and PDP7 at $R \sim 1.4$ m. Hence atomic H flux should be main source of H retention at the “side” wall. This shows that atomic irradiation of the SS PFCs far from main plasma – wall interaction (PWI) areas could lead to significant retention of H. And PDP4 near main PWI area shows smaller retention flux.

Summary. To extend possibilities of the in-situ retention analysis permeation probes are suggested. Incident retention flux could be calculated from the measured permeation flux using fitting procedure. Precise values of the recombination and diffusion coefficients are required for quantitative analysis, and experimental measurements are needed. Without precise values of the coefficients permeation flux could be fitted and coefficients, estimated from the fit are in agreement with laboratory experiments. Change of the coefficients during experimental campaign due to deposition of thin films was estimated using gas driven permeation and is found less than 10% per campaign. Distribution of the retention flux is measured in SSTO discharges with multi positioned PDPs.

1. S. Brezinsek, S. Brezinsek, T. Loarer, V. Philipps et al., Nuclear Fusion, 53-8 (2013), 083023
2. V. Rohde, V. Mertens, A. Scarabosio, ASDEX Upgrade Team, J. Nucl. Mater, 390–391 (2009) 474–477
3. I. Takagi, K. Kodama, K. Shin, K. Higashi, H. Zushi, T. Mizuuchi, T. Senjyu, M. Wakatani, T. Obiki, Fusion Technology 25 (1994) 137-146
4. S. K. Sharma et al., J. Nucl. Mater., 420 (2012) 83-93
5. H. Zushi et al., 21st IAEA FEC (2012)
6. H. Idei et al., 21st IAEA FEC (2012)
7. G. Haas, H.-S. Bosch, Vacuum, 51–I (1998), pp. 39–46
8. G.R. Longhurst, J. Ambrosek, Idaho National Laboratory, report INEEL/EXT-04-01657.
9. A. Kuzmin et.al., J. Nucl. Mater, (in press), doi:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.12.092>

**МОДЕЛЬ РАДИАЦИОННОГО УПЛОТНЕНИЯ
ОКСИДНОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА
A MODEL OF RADIATION-INDUCED DENSIFICATION
OF OXIDE NUCLEAR FUEL**

Ю.Н. Девятко¹, В.В. Новиков², О.В. Хомяков¹, Д.А. Чулкин²
Yu.N. Devyatko¹, V.V. Novikov², O.V. Khomyakov¹, D.A. Chulkin²

¹ НИЯУ МИФИ, Каширское шоссе, 31, г. Москва, РФ,
e-mail: homaykov_o_v@mail.ru;

²ОАО ВНИИНМ, ул. Рогова, 5а, г. Москва, РФ

A process of radiation-induced densification of UO₂ is analyzed. It is shown that in vicinity of fission fragment tracks the local melting area and zone of plastic yield are formed. It is developed a model of closing of pore in the plastic medium due to influence of stress created in fission fragment tracks.

В течение первых 10^2 - 10^3 часов облучения оксидного ядерного топлива в активной зоне реактора на тепловых нейтронах наблюдается сокращение геометрических размеров топливной таблетки и длины топливного столба в целом, сопровождающееся уплотнением топлива [1]. По техническим условиям исходная плотность штатных таблеток уранового топлива, составляет ρ_0 -95% от теоретической плотности (%ТП). Оставшиеся же 5% от объёма топливной таблетки приходится на поры, которые остаются в таблетке после её спекания, либо специально создаются в ней путём введения порообразователя в порошок диоксида урана до стадии его прессования. Максимум уплотнения $\Delta\rho/\rho_0$ достигается при плотности делений в таблетке $\sim 10^{19}$ - 10^{20} дел/см³, что соответствует энерговыделению 2-4 МВт·сут/кгU. Значение величины $\Delta\rho/\rho_0$ меняется в пределах 0.1-1.5 %ТП и зависит от структуры топливной таблетки, наличия в ней легирующих добавок и условий облучения. При степени выгорания превышающей 4 МВт·сут/кгU начинается радиационное распухания топлива, которое подавляет процесс его дальнейшего уплотнения.

Явление радиационного уплотнения известно уже давно. В экспериментальных работах [1-4], проведённых в 70-80-е годы, изучены основные факторы, оказывающие влияние на величину радиационного уплотнения. Так, согласно выводам [1], наиболее интенсивному уплотнению подвержено топливо, обладающее низкой начальной плотностью, основная доля пор в котором принадлежит субмикронной области размеров, а также топливо, облучавшееся при более высоких температурах. Причём

фактор, связанный с видом функции распределения пор по размерам, является определяющим.

Согласно распространенной модели радиационного доспекания [5-7], причиной уплотнения является растворение пор в облучаемой таблетке, происходящее в результате рассеяния на них высокоэнергетических осколков деления урана (энергия осколков ~ 100 МэВ, относительная атомная масса $A \sim 10^3$). В [5-7] принималось, что при пересечении высокоэнергетическим осколком поры часть её объёма трансформируется в систему изолированных вакансий. Далее вакансии диффундируют на стоки дефектов – границы зерен. В результате объём таблетки сокращается. При выводе основных соотношений в работах [5-7] был допущен ряд грубых математических ошибок, а механизм растворения пор постулирован. Предсказательной способности модель [5-7] не имеет, а выдвинутые в ней гипотезы не обоснованы.

Цель настоящей работы – построение модели радиационного уплотнения оксидного ядерного топлива.

При прохождении высокоэнергетического осколка деления урана через вещество основная доля его энергии (98-99%) расходуется на ионизацию атомов среды вдоль траектории его перемещения (трека). Так, для иона Xe^+ при начальной энергии $E_0 = 100$ МэВ величина электронных потерь энергии $-(dE/dx)_e = 25 \cdot 10^2$ эВ/Å на 2 порядка превышает упругие потери энергии осколка $-(dE/dx)_e = 24.5$ эВ/Å [8], а его средняя длина пробега в диоксиде урана составляет $L_{\text{Xe}} = 5.4$ мкм. Следовательно, число возбуждённых электронов на единицу длины трека равно $N_e/L_{\text{Xe}} \sim |dE/dx|_e / I_{\text{UO}_2} = 4.6 \cdot 10^{10}$ шт/см ($I_{\text{UO}_2} = 5.5$ эВ – потенциал ионизации UO_2). Максимальная энергия, приобретаемая электроном в процессе столкновения с ионом ксенона – $\epsilon_e \sim (4m_e/M_{\text{Xe}})E_0 \sim 4$ кэВ, а длина его свободного пробега – $L_e \sim 10$ нм. Соответственно, средняя концентрация электронов «первого поколения» в объёме трека близка к постоянной Лошмидта $N_e/L_{\text{Xe}} \pi (L_e)^2 \sim 2.5 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Электрон с энергией $\epsilon \sim 4$ кэВ, в свою очередь, способен перевести в возбуждённое состояние порядка 80 электронов «второго поколения». Характерная длина пробега электронов «второго поколения» определяется уже процессами рассеяния на оптических фонах и составляет величину порядка нескольких постоянных решётки. Поэтому в дальнейшем система электронов «второго поколения» теряет свою энергию за счёт электрон-фононного взаимодействия. Таким образом, полная концентрация электронов в зоне проводимости UO_2 в области трека достигает $\sim 80 N_e/L_{\text{Xe}} \pi (L_e)^2 \sim 2 \cdot 10^{21}$ см⁻³. В равновесном состоянии такой концентрации электронов в UO_2 , формально,

соответствовала бы температура $\sim 14000 \text{ K} \gg T_m$ ($T_m \sim 3120 \text{ K}$ температура плавления UO_2). Температура, на которую может нагреться ионная подсистема за счёт энергии, непосредственно переданной ей осколком деления, не превышает 100 K : $\Delta T \sim |dE/dx|_e / \lambda \tau$ ($\tau \sim 2.5 \cdot 10^{-10} \text{ сек}$ – характерное время теплопроводности, $\lambda = 2 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ – теплопроводность UO_2). Энергия возбуждённых электронов также расходуется на нагрев решётки в объёме трека. Максимальная величина нагрева $\Delta T \sim E_0 / C_v L_{Xe} \pi (L_e)^2 \sim 3100 \text{ K} \sim T_m$, где $C_v = 3.04 \text{ Дж/см}^3 \cdot \text{К}$ – удельная теплоёмкости при постоянном объёме UO_2 . Итог – в окрестности трека вещество плавится.

Из-за несоответствия удельных объёмов расплава и твёрдой фазы ($\delta V/V = 5.9\%$) на границе трека возникают сжимающие термические напряжения $\sigma = K(\delta V/V) \sim 1.6 \text{ ГПа}$ (K – модуль всестороннего сжатия расплава UO_2), превышающие предел текучести диоксида урана σ_T . Вокруг трека формируется зона пластических деформаций, радиус которой r_p оценивается из решения задачи о расчёте упруго-пластичного состояния толстостенной трубы: $r_p = L_e \cdot \exp(\sigma / 2\sigma_T - 1/2) \sim 1 \text{ мкм}$. Время, необходимое для того, чтобы весь объём таблетки был покрыт непересекающимися треками, составляет $\Delta t = 1 / (\pi (r_p)^2 L_{Xe} F) \sim 3 \text{ сек}$ при частоте делений в единице объёма $F = 10^{13} \text{ дел/см}^3 \cdot \text{с}$. Это время существенно меньше времени радиационного уплотнения. Таким образом, по отношению к длительности развития процесса радиационного уплотнения можно считать, что вещество в окрестности пор практически постоянно находится в пластичном состоянии. Поры, расположенные в вязкой (пластичной) среде, зарастают под действием сил сжатия в окрестностях треков осколков деления.

Процесс зарастания изолированной поры с начальным объёмом V и площадью поверхности Σ в вязкой среде (η – коэффициент вязкости) в приближении установившегося потока вещества к поре описывается системой уравнений:

$$\begin{cases} \sigma \frac{dV}{dt} + \gamma \frac{d\Sigma}{dt} = - \int dV' \frac{\sigma_{ik}^2}{2\eta}, \\ \Delta \vec{v} = 0, \\ \oint_{\Sigma} d\vec{\Sigma} \vec{v} = - \frac{dV}{dt}. \end{cases}$$

где γ – коэффициент поверхностного натяжения, V' – объём вещества за вычетом пор, \vec{v} – скорость потока вещества по направлению к поре, σ_{ik} – тензор вязких напряжений.

Из решения этой системы уравнений следует зависимость радиуса поры от времени $R(R_0; t)$ при заданном её начальном радиусе R_0 .

Если известна функция распределения пор по размерам исходной необлучённой таблетки $f_0(R_0)$, то величина уплотнения рассчитывается по формуле:

$$\frac{\Delta\rho(t)}{\rho_0} = -\frac{\Delta V}{V} = \int_0^\infty dR_0 (R_0^3 - R^3(R_0; t)) f_0(R_0) / \int_0^\infty dR_0 R_0^3 f_0(R_0)$$

На Рис. 1а сравнивается расчётное уплотнение с экспериментальными данными по уплотнению 2-х исследовательских типов топливных таблеток, характеризующихся различной функцией распределения пор по размерам (см. Рис. 1б) [9]. Видно, что модельные кривые на Рис. 1а описывают экспериментальные точки.

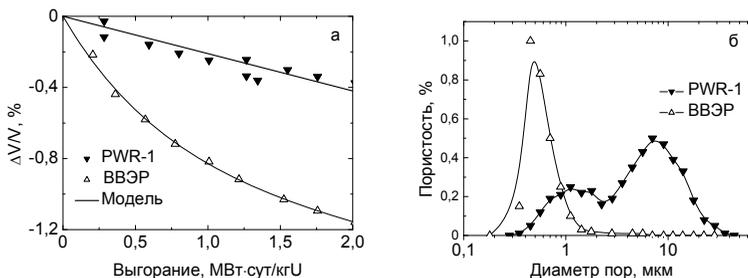


Рис. 1. Зависимость от степени выгорания радиационного уплотнения образцов оксидного ядерного топлива (а) с различной функцией распределения пор по размерам (б).

Таким образом, радиационное уплотнение уранового оксидного ядерного топлива - следствие зарастания пор в вязком веществе под действием напряжений, возникающих в UO_2 в треках высокоэнергетических осколков деления урана.

1. M.D.Freshley, D.W.Brite, JNM 62 (1976) 138.
2. G.J.Small, JNM 148 (1987) 302.
3. G.Mayer, H.Assmann, W.Dörr, JNM 153 (1988) 213.
4. H.Assmann, W.Doerr, M.Peehs, J. Am. Ceram. Soc. 67(9) (1984) 631.
5. H.Assmann, H.Stehle, Nucl. Eng. and Des. 48 (1978) 49.
6. H.Stehle, H.Assmann, JNM 52 (1974) 303.
7. H.Stehle, H.Assmann, JNM 61 (1976) 326.
8. J.F. Ziegler. <http://www.srim.org>.
9. Ю.Б.Волков, В.Висенак, В.В.Яковлев и др, Атомная энергия 113(3) (2012) 140.
10. Ю.Б.Волков, Х.Йенсен, Е.П.Рязанцев, А.К.Панюшкин, А.В.Иванов, О.В.Крюков, П.И.Лавренюк, Ю.В.Пименов. Атомная энергия 114(6) (2013) 325.

О ВОЗМОЖНОСТИ УМЕНЬШЕНИЯ ТЕРМОДЕСОРБЦИИ ИЗ ТИТАНА В ПРОЦЕССЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

ON THE POSSIBILITY OF DECREASING THERMAL DESORPTION FROM TITANIUM DURING ION IRRADIATION

А.С. Каплевский, Л.Б. Беграмбеков, О.А. Двойченкова, А.Е. Евсин, А.М. Захаров,
П.А. Шигин
A.S. Kaplevsky, L.B. Begrambekov, O.A. Dvoychenkova, A.E. Evsin, A.M. Zakharov,
P.A. Shigin

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Каширское ш.
31, Москва, Российская Федерация, alexk1989@mail.ru

Peculiarities of hydrogen ions interaction with titanium deuteride layer were studied. It was shown that deposition of yttrium oxide layer decreases hydrogen isotopes desorption from titanium layer. Decreasing of deuterium desorption from titanium deuteride under irradiation by hydrogen ions with low energy (<1000 eV) was observed. It was observed even in that case when pulses of irradiation with high energy ions combined with penetration of ions with the energy lower than 1000 eV into the surface.

1. Введение

Известно, что оксидные слои на поверхности металлов, являются эффективным фактором удержания водорода в гидриде. Вместе с тем, при ионном облучении барьерные свойства поверхностных оксидных слоёв значительно понижаются [1]. В работе [2] было показано, что в определённых условиях ионной бомбардировки оксидный слой может даже способствовать удалению водорода из металла. Вместе с тем, интерес представляют процессы на поверхности, приводящие к усилению барьерных свойств оксидных покрытий. В работе предлагаются два варианта уменьшения десорбции изотопов водорода из титанового слоя в процессе ионного облучения: нанесение слоя оксида иттрия на поверхность титана и режимы облучения, при которых облучение высокоэнергетичными ионами совмещается с внедрением в поверхность ионов с энергиями меньшими 1 кэВ. Эксперименты проводились в установке МИКМА [3], позволяющей облучать образцы плазмой и её компонентами и анализировать процессы захвата и выделения газов из образцов методом Термодесорбционной спектроскопии (ТДС). Для экспериментов использовались мишени в виде слоя титана толщиной ≈ 1 мкм на молибденовой подложке.

3. Уменьшение десорбции дейтерия из дейтерида титана при облучении ионами водорода низких энергий

Измерялась десорбция водорода из дейтерида титана $TiD_{1,7}$ за два часа при температуре 623 К без облучения и при стационарном и импульсном облучении. Импульсный и стационарный поток ионов на образец составлял 7×10^{15} ат/см²сек, доза облучения – 7×10^{19} ат/см². Частота прямоугольных импульсов облучения составляла 10 кГц, их длительность – около 25 мкс. Десорбция газов в процессе экспериментов определялась по измерениям концентрации газов методом ТДС до и после облучения. Количества дейтерия и водорода в образцах до экспериментов приведены в таблице 1 (строка 2). При прогреве образца без облучения ионами (табл. 1 стр. 3) происходила десорбция значительной части дейтерия и водорода, как и в случае, описанном в разделе 2. Облучение образца ионами водорода с энергией 3500 эВ/ат в стационарном режиме (табл. 1 стр. 4) сопровождалось примерно такой же десорбцией дейтерия, что и без облучения ионами. Вместе с тем, в образец захватывался водород, и его концентрация в титане возросла в 3 раза за время прогрева.

Таблица 1. Концентрации дейтерия и водорода в образцах до и после облучения.

1	Воздействие на образец	Концентрация водорода (ат/см ³)	$H_{\text{после}} / H_{\text{до}}$	Концентрация дейтерия (ат/см ³)	$D_{\text{после}} / D_{\text{до}}$
2	Образец до прогрева	0.6×10^{22}		9.6×10^{22}	
3	Прогрев без облучения	0.25×10^{22}	0.4	4.2×10^{22}	0.44
4	Облучение ионами водорода 3500 эВ в стационарном режиме	1.8×10^{22}	3.0	4.3×10^{22}	0.45
5	Облучение ионами водорода 650 эВ в стационарном режиме	1.1×10^{22}	1.8	9.6×10^{22}	1
6	Облучение ионами водорода 650 эВ в импульсном режиме	1.8×10^{22}	3.0	9.6×10^{22}	1
7	Облучение ионами водорода 3500 эВ в импульсном режиме и ионами 650 эВ между импульсами	9.3×10^{22}	14.2	2.5×10^{22}	0.26

Средний пробег ионов водорода с энергией 3500 эВ в титане (≈ 42 нм) намного превышает толщину оксидного слоя (4-6 нм). Можно считать, что водород, внедряясь с высокой энергией в «глубину» титана, не изменяет условия десорбции. При облучении ионами с энергией 650 эВ/ат в стационарном режиме дейтерий не десорбировался (табл. 1 стр. 5), а концентрация водорода выросла в 1,8 раз. Ионы водорода с энергией 650 эВ захватываются в слое $\approx 5,7$ нм, то есть, в оксидном слое и непосредственно за ним, в основном по границам зёрен, являющимися согласно работе [4] основным

каналам диффузии водорода. По-видимому, водород, тормозящийся в приповерхностной области, препятствует диффузии дейтерия к поверхности и его последующей десорбции. При импульсном облучении (табл. 1, стр. 6) дейтерий также не десорбировался, концентрация водорода в титане выросла в 3 раза, а общее содержание изотопов водорода увеличилось почти на 12%. Было предположено, что оксидный слой восстанавливается в промежутке между импульсами за счёт захвата кислорода из молекул воды, сорбированных на поверхности. Этот результат свидетельствовал о возможности компенсировать потерю газа из титана, благодаря его облучению ионами с низкими энергиями в промежутках между импульсами высоковольтного облучения. Для проверки такой возможности образцы подвергались импульсному облучению ионами водорода с энергией 3500 эВ. Частота импульсов составляла 10 кГц, длительность импульса облучения 25 мкм, плотность тока ионов в импульсе 7×10^{15} ат/см²сек. В промежутках между импульсами образец облучался ионами с энергией 650 эВ. При облучении в течение 2 часов (табл. 1, стр. 7) количество дейтерия в образце уменьшилось, а водорода увеличилось. В результате, общее количество изотопов водорода увеличилось на 14%.

4. Заключение

Рассмотрены два способа повышения поверхностного диффузионного барьера на поверхности титана и, соответственно, уменьшении скорости термодесорбции водорода из гидрида титана.

- Нанесение барьерного диффузионного слоя оксида иттрия на поверхность титана. Уменьшение десорбции водорода из титана достигается в результате того, что слой оксида иттрия является более эффективным, чем оксид титана поверхностным диффузионным барьером;
- Облучение дейтерида титана ионами с энергиями, меньшими 1кэВ ГНТ, между импульсами облучения высокоэнергетичными ионами. Уменьшение десорбции дейтерия из объёма дейтерида титана достигается из-за того, что низкоэнергетичные ионы, захватываются в приповерхностной области, и препятствуют диффузии газа из глубины и его десорбции.

5. Литература

1. T. Hino, Y. Yamauchi, S. Satoh et al., Fusion Eng. Des. 72 (2005) P.339–344.
2. Л. Беграмбеков, А. Грунин, А. Каплевский и др., Поверхность. Рентгеновский, синхротронные и нейтронные исследования. №2 (2015) С. 87-92
3. A. Airapetov, L. Begrambekov, S. Bremond et al., J. of Nucl. Mater. 415(2011) P.1042-45
4. Г.П. Грабовецкая, Н.Н. Никитенков, И.П. Мишин и др., Известия Томского политехнического университета 322(2013) №2. С. 55-59

LOW TEMPERATURE SURFACE MODIFICATION OF POTASSIUM TANTALATE DOPED WITH LITHIUM IONS BY MEANS OF PIEZORESPONSE FORCE MICROSCOPY

A.V. Filimonov^{1,2}, N.V. Andreeva^{1,2}, E.Y. Koroleva^{1,2}

¹ *St. Petersburg Polytechnic University, 29 Politekhnikeskaya St., Saint-Petersburg 195251, Russia; filimonov@rphf.spbstu.ru*

² *Ioffe Physical Technical Institute, 26 Politekhnikeskaya St., Saint-Petersburg 194021, Russia; e.yu.koroleva@mail.ioffe.ru*

Introduction

Nowadays new prospective functional materials are demanded as our science and technologies are being improved. One of the most interesting materials by now is potassium tantalate. Known as KTO, potassium tantalate is a quantum paraelectric material. It has no ferroelectric phase in spite of continuous growth of dielectric constant with decreasing temperature down to near 0 K [1]. As known, zero point fluctuations prevent completing a phase transition [1].

Potassium tantalate doped with lithium ions (KLT) could be considered as one of the model doped quantum paraelectrics, which are promising functional materials for application in the devices of cryogenic electronics due to a giant dielectric and piezoelectric constants [1-3]. Depends on the Li^+ ions concentration KLT shows either dipole glass behavior with localized polar state induced by Li ions or it has a long-range ferroelectric phase at low temperatures. Despite of great amount of investigations on KLT, the nature of polar state in a low temperature range is not clearly understood and the mechanism of polar nanoregions formation is still not determined.

One of the most powerful techniques for studying polar nanostructures is a piezoresponse force microscopy (PFM) technique. This method is well-developed and is widely used for investigation active dielectric materials at room temperatures. The modification of this technique and its implementing into the cryogenic atomic-force microscope (Attocube Systems, Germany) allow us to visualize and investigate the polar structure of doped quantum paraelectrics and its temperature dynamics in the wide temperature range starting from helium temperature (4 K) and ending at room temperature.

2. Experiment

All measurements were carried out on KLT single-crystals grown by Czochralski technique. The concentrations of doping Li^+ ions were 3 % and 2.1%. KLT crystals were polished with Struers Tegramin-30, chemically cleaned with isopropanol and rinsed with distilled water.

The surface piezoresponse of the KLT crystals was measured using a cryogenic atomic-force microscope AttoAFM I (Attocube Systems, Germany). The AttoAFM I microscope works by scanning the sample below a fixed cantilever and by measuring its deflection using

a fiber based optical interferometer. A cryogenic AFM insert combined with toploading, low vibration Helium-free cryostat. All measurements were done in He atmosphere under normal pressure condition.

To implement PFM technique in AttoAFM I microscope we use an external lock-in amplifier SR844 (Stanford Research Systems, CA) and a functional generator FC120 (Yokogawa Electric Corporation, Japan). The amplitude and frequency of external AC voltage were 3 – 10 V (peak-to-peak) and 63 kHz, respectively. Measurements of ferroelectric sample state were done under conditions close to the tip-surface local contact resonance. This allowed to enhance the piezoresponse from the surface by the cantilever Q-factor times. The scratch-free deformation-free surface of KLT ensures the possibility of scanning in the tip-surface local contact resonance without an appearance of topography-piezoresponse crosstalk [4]. All measurements were done in the temperature range of 10 – 295 K.

3. Results and discussions

According to the results of PFM measurements, polar domains with weak piezoresponse were found at low temperatures on the KLT-3% surface (Fig. 1, a-c).

Observed polar nanoregions (PNRs) were different in dimensions, shape and orientation of polarization. PNRs are mostly elongated, but individual almost equiaxial polar areas could be found as well. Dimensions of elongated PNRs varied in the range of 20 – 100 nm in width and 0.1 – 1.5 μm in length. The diameter of the equiaxial regions is usually limited by the size of 50 nm.

The temperature evolution of surface piezoresponse was traced. According to the results of our measurements we can conclude that PNRs are observed in the temperature range of 10 – 80 K. Below 40 K PNRs are uniformly distributed over the KLT surface. At temperatures below 40 K, a good contrast in PFM amplitude and phase signal could be obtained, which is evident from well-determined localization of the PNRs and the absence of preferred orientation of the polarization.

The results of studies a polar state of the surface structure of KLT-2.1 % in the temperature range of 4 – 295 K revealed the possibility of poling crystal surface at low temperatures. To pole the surface, an external electrical field was applied between the sample and the PFM probe. It's interesting that the surface could be poled both by DC and AC electrical field. Poling with AC bias was observed only on certain frequencies of applied AC electrical field. The range of these frequencies broadened with temperature. At 3.7 K the frequencies region was limited by 56.4 kHz – 61.4 kHz (Fig. 2), outside of this range the poling by AC bias application was not possible. At 30 K the range was widening to 57.4 kHz – 67.4 kHz. The significant broadening of the AC poling frequencies region happened at 60 K. We have found that above 60 K it was possible to pole the KTL-2.1% surface in the range of 67.4 kHz and up to 100 MHz.

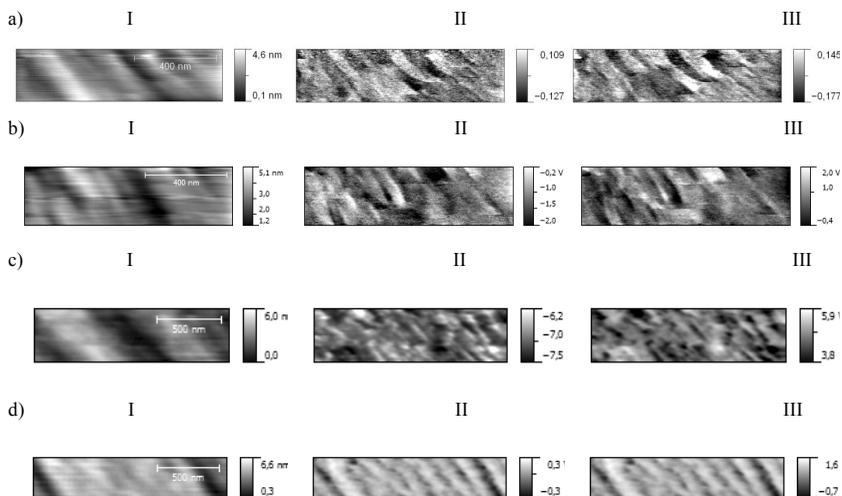


Fig. 1. Piezoresponse from the KLT-3% single crystal in the temperature range of 10 – 295 K: 15 K (a), 25 K (b), 85 K (c), 295 K (d). I – topography of the sample, II, III – phase and amplitude of piezoresponse signal from the surface of the sample.

According to the investigation of polar state stability created both by AC and DC bias application it was found that at temperatures higher 150 K the polar state could not be formed in KTL – 2.1 %.

4. Conclusions

In conclusion, the results of PFM measurements of KLT-2.1% single crystal confirmed the polarity of low temperature phase of doped with lithium ions potassium tantalate, or at least the possibility to polarize this phase by an external electrical field application. The study of temperature dynamics of the polar state stability in the range of 4 – 295 K shows that at given Li^+ concentration the polar state in KLT could not be formed at temperatures higher 150 K. It should be mentioned that an ability of creation mesoscopic polar regions in KLT at low temperatures by AC field was demonstrated for the first time. The range of AC frequencies of external field is broadening with increase in temperature and approaching the stability boundary of the polar state. It is considered that this fact could evidence of the role of thermal activation mechanism in polar regions formation. PFM measurements of low temperature polar structure of KLT-2.1 % single crystal correlate with dielectric measurements of this material. According to which dielectric dispersion is observed at temperatures below 150 K.

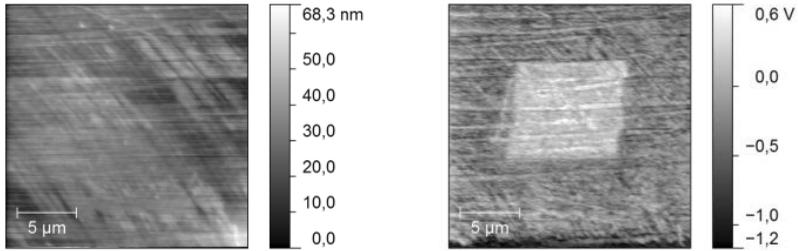


Fig. 2. PFM results of KLT-2.1 % measurements at 60 K: Topography of the surface on the left and phase of the PFM signal on the right; a white square in the central of the scan is an area poled by an application of AC field on one of the frequency from the frequency range of 67.4 kHz – 73.4 kHz

According to our experimental results obtained on the surface of KLT-3% single crystal, PNRs were visualized with PFM technique in the temperature range of 10 – 80 K. These nanoregions were distributed homogeneously over the surface and their dimensions were varying from 15 nm to 1.5 μm . Comparing with the earlier results of polar structure investigation of KLT samples [5, 6] it could be concluded that PNRs on the KLT surface without external field application were resolved for the first time with PFM. We cannot unambiguously identify the KLT state in the temperature range of 40 – 80 K, presumably it could be considered as a cluster polar glass, but understanding the KLT-3% phase in this temperature range further experiments are necessary. Our results are in a good agreement with the results of temperature dependence of birefringence measured on KLT samples by W. Kleemann et al. and published in [7-9]. Where it was shown that the critical Li^+ concentration above which KLT undergoes a ferroelectric phase transition is 2.2 % in the temperature range of 40 – 50 K.

Acknowledgements

The work was performed under the government order of the Ministry of Education and Science of Russia

1. H. Yokota, Y. Uesu, C. Malibert and J. M. Kiat. Phys. Rev. B. **75** (2007), 184113.
2. U. T. Höchli, H. E. Weibel and W. Rehwald. J. Phys. C. **15** (1982), 6129.
3. S.A. Prosandeev, E. Cockayne and B.P. Burton. Phys. Rev. B. **68** (2003), 014120.
4. N.V. Andreeva, M. Tyunina, A.V. Filimonov, A.I. Rudskoy, N.A. Pertsev, and S.B. Vakhruшев. Applied Physics Letters. **104** (2014), 112905.
5. B.E. Vugmeister, M.D. Glinchuk. Sov.Phys. JETP. **52** (1980), 482-484
6. N. V. Andreeva, S. B. Vakhruшев, A. V. Filimonov. Ferroelectrics. **469** (2014), p. 73-78
7. W. Kleemann, S. Kutz, D. Rytz. Europhys. Lett. **4** (1987), 239-245.
8. W. Kleemann, S. Kutz, F.J. Schafer and D. Rytz. Phys. Rev. B. **37** (1988), 5856.
9. H. Schremmer, W. Kleemann, D. Rytz. Phys. Rev. Lett. **62** (1989), 1869-1899.

**ГАЗИФИКАЦИЯ И УДАЛЕНИЕ ПЕРЕНАПЫЛЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СЛОЕВ
ИЗ ПЛАЗМЕННЫХ УСТАНОВОК ВОЗДЕЙСТВИЕМ КИСЛОРОДНО-
ОЗОНОВОЙ СМЕСЬЮ**
**GASIFICATION AND REMOVAL REDEPOSITED CARBON LAYERS FROM
PLASMA DEVICES BY INTERACTION WITH OXYGEN-OZONE MIXTURE**

А.А. Айрапетов, Л.Б. Беграмбеков, Я.А. Садовский
A.A.Airapetov, L.B.Begrambekov, Ya.A. Sadovskiy

*Кафедра «Физика Плазмы», НИЯУ МИФИ Каширское шоссе 31, Москва, Россия,
e-mail: lexair@plasma.mephi.ru;*

The results of gasification rate measurements of carbon films and carbon-fiber composite (CFC) under the influence of ozone-oxygen mixture are presented. Gasification rate was found to be 0.4-0.6 $\mu\text{m}/\text{hour}$ (220-250 $^{\circ}\text{C}$, 0.3 bar, 0.6 at% ozone) in case of planar sample and 1 and 2 mm gap with stainless steel walls and 1 mm gap with CFC wall; 15 $\mu\text{m}/\text{hour}$ for planar CFC sample (250 $^{\circ}\text{C}$, 1 bar, 10 at% ozone).

В термоядерных реакторах существует проблема накопления радиоактивного трития в перенапыленных слоях материалов первой стенки. Эти слои осаждаются не только на обращенных к плазме поверхностях, но и в щелях между тайлами первой стенки, что усложняет проблему их удаления. При проведении «кондиционирующих» разрядов в токамаке эффективного удаления перенапыленных слоев из щелей не происходит [1], так как плазма не проникает в щели на всю глубину. Другим способом удаления перенапыленных углеродных слоев является их термическое окисление в атмосфере кислорода, однако температуры, необходимые для эффективного протекания этого процесса недостижимы в ИТЭРе [1,2]. Известно, что озон вступает в реакции окисления при меньших температурах, чем кислород [3], поэтому использование озона для термического удаления перенапыленных углеродных слоев из щелей может быть перспективным методом для термоядерных реакторов. Данная работа посвящена определению эффективности использования озона для газификации углеродных материалов, в частности, углеродных перенапыленных пленок.

Для проведения экспериментов был создана установка, позволяющая получать озон-кислородную смесь и выдерживать в ней образцы при заданной температуре. Для получения озона использовался специально разработанный озонатор на коронном разряде, позволяющий получить предельную концентрация озона от 0,2 ат.% при давлении 1 атм. до 0,9 ат.% при давлении 0,3 атм. Измерение скорости эрозии углеродных образцов проводилось с помощью взвешивания на весах с точностью измерения 10 мкг, толщина слоя рассчитывалась исходя из плотности 2 г/см³.

На первом этапе проводилось измерение скорости газификации двух типов углеродных пленок, полученных на токамаке Т-10, и углеграфитового композита (CFC) при выдержке в кислородно-озоновой смеси (давление 0,3 атм, концентрация озона 0,6%, температура 250 °С). Скорость газификации составила $0,4\pm 0,1$ и $0,7\pm 0,1$ мкм/час у пленок и $0,62\pm 0,07$ мкм/час у CFC (при выдержке в тех же условиях без озона убыль составила меньше 3 нм/ч). Так как скорость газификации композита близка к скорости газификации пленок, в ряде дальнейших экспериментов CFC использовался как модельный материал.

Для измерения скорости удаления углеродных материалов из щелей были подготовлены специальные сборки из нержавеющей стали, имеющие \sqsubset -образный профиль, у которого дно и боковые стенки выкладывались исследуемыми образцами (рис.1). Глубина щели после установки образцов составляла 5 мм, а ширина составляла 1 и 2 мм. Образцы экспонировались в кислородно-озоновой смеси при температуре 220°С, давлении 0,3 атм. и концентрации 0,6 ат%. Для щели шириной 2 мм скорость эрозии «дна» из CFC составила $0,6\pm 0,1$ мкм/час, что практически совпадает со значением для плоских образцов. При ширине щели 1 мм скорость эрозии «дна» составила $0,5\pm 0,1$ мкм/час. В случае, когда стенки щели также выполнены из CFC, скорость эрозии «дна» оказалась меньше и составила $0,4\pm 0,1$ мкм/час. Также в последней конфигурации был проведен эксперимент при температуре 100 °С, скорость удаления оказалась в два раза меньше, чем при 220°С, и составила $0,2\pm 0,05$ мкм/час. Скорость эрозии дна меньше, чем в случае образцов вне щели, так как концентрация озона вблизи дна меньше за счет его взаимодействия со стенками.

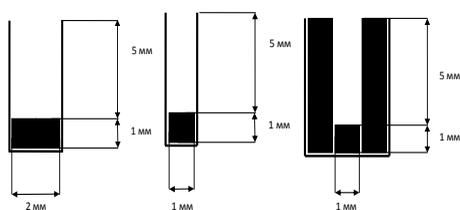


Рис. 1. Схемы макетов щелей, имеющих различную конфигурацию и различные материалы стенок.

Для определения изменения скорости эрозии за счет падения концентрации озона были проведены следующие эксперименты. В реактор для выдержки образцов в газовой смеси были положены подряд три образца длиной по 2 см. Таким образом,

газовая смесь от озонатора проходила последовательно вдоль трех образцов. Скорости эрозии представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Позиция образца	Скорость эрозии при 250 °С, мкм/час	Скорость эрозии при 220 °С, мкм/час
1	0,62±0,07	0,5±0,1
2	0,19±0,02	0,36±0,04
3	0,007±0,005	0,12±0,02

Видно, что при большей температуре скорость распыления первого образца больше, однако для последующих образцов скорость больше, при меньшей температуре. Это объясняется падением концентрации озона, которая происходит за счет его разрушения, скорость которой растет с увеличением температуры. При этом разрушение может сопровождаться молекул озона может сопровождаться газификацией образцов.

Для того чтобы определить, окисляются ли материалы вакуумной стенки и дивертора была проведена экспозиция в кислород-озоновой смеси образцов нержавеющей стали 12X18H10T и вольфрама марки ВА. Обнаружено, то окислирование о бразцов происходит со скоростью не более 3×10^{-7} г/см²час, что соответствует росту менее одного монослоя оксида в час.

Для увеличения скорости эрозии углеродных материалов при выдержке в озон - кислородной смеси при той же температуре необходимо увеличить к онцентрацию озона. Для этого был создан озонатор на барьерном разряде, позволяющий получать концентрацию озона до 10% при давлении 1 атм. Скорость эрозии CFC при выдержке в такой смеси при температуре 250°С составила 15 мкм/час. Можно предположить, что и в случае со щелями скорость удаления составит величину такого же порядка.

Таким образом, в работе приведены результаты экспериментов, показывающих эффективность удаления углеродных материалов при экспозиции в кислородно-озоновой смеси. Показано, что для экспериментов можно использовать углеграфитовый композит как модельный материал вместо некоторых углеродных пленок; что скорость газификации в рассмотренных щелях падает не сильно относительно плоских образцов. Максимальная обнаруженная скорость газификации углеграфитового композита составила 15 мкм/час.

[1] I. Tanarro, J.A. Ferreira et al. J.Nucl.Mat.390–391 (2009) 696–700.

[2] J.W. Davis, A.A. Haasz J. Nucl.Mat.390–391 (2009) 532–537.

[3] R. Moormann, H.-K. Hinssen, C.H. Wu, in: Proceedings of the 18th IAEA Fusion Energy Conf. on Fusion Energy, Sorrento, Italy, October 4–10, 2000, paper FTP1/29

СЕЛЕКТИВНОЕ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ РАСПЫЛЕНИЕ ПЛЕНОК МЕТАЛЛОВ В АРГОНОВОЙ С ДОБАВКОЙ КИСЛОРОДА ПЛОТНОЙ ПЛАЗМЕ

SELECTIVE LOW ENERGY SPUTTERING OF METAL FILMS IN THE DENSITY ARGON PLASMA WITH ADDITIVE OF OXYGEN

И.И. Амиров, М.О.Изыумов, В.В. Наумов
I.I. Amirov, M.O.Izyumov, V.V. Naumov

*Ярославский филиал Учреждения Российской академии наук Физико-технологического института РАН, 150007 Университетская 21, Ярославль, Россия,
e-mail: amirov@yandex.ru;*

The rate, selectivity sputtering, sputtering yields of Cu, Pt, Ta, Ti by Ar ions at the low ion energy ($E_i < 200$ эВ) have been measured in Ar plasma of RF inductive low pressure discharge. It is shown that in plasma Ar selective sputtering metal films was achieved by ion energies near the threshold sputtering. Selectivity sputtering Cu, Pt, Ta relative to Ti dramatically increased with the addition of a small oxygen plasma Ar /O₂. Sputtering coefficients Ta, Pt, Cu, depending on the average energy of the incident ions are in the good agreement with literature data.

Ионные и ионно-плазменные процессы распыления широко применяются в микротехнологии в процессах травления функциональных слоев. Достоинством ионно-плазменных процессов является высокая скорость распыления материалов. Она обусловлена высокой плотностью ионного потока достигаемой в современных реакторах плотной плазмы низкого давления ($P < 1$ Па) [1]. В таких ректорах можно управлять энергией ионов в широком диапазоне их значений (20-1000 эВ). Проведение процесса распыления при низкой энергии, вблизи порога распыления, когда коэффициенты распыления материалов различаются [2], позволяет достигать высокой селективности процесса. Однако при ионно-плазменном распылении коэффициенты распыления атомов могут отличаться от его значений, определенных в экспериментах с ионными пучками в условиях высокого вакуума, из-за наличия примесей в плазме [3]. В плазме инертных газов в результате десорбции со стенок реактора, подложки адсорбированных кислорода и паров воды после зажигания разряда всегда присутствуют примеси в виде атомов кислорода, радикалов ОН. Однако из-за наличия атомов кислорода в плазме селективность распыления двух металлов может быть выше, если коэффициенты распыления их окисных слоев изменяются различным образом. Известно, что присутствие кислорода в плазме существенно влияет на скорость распыления мишени при реактивном магнетронном нанесении пленок оксидов металлов [4]. Целью работы являлось исследование влияния энергии ионов ($E_i < 200$ эВ) на распыление широко используемых в микро- и нанотехнологии пленок

Cu, Pt, Ta, Ti нанометровой толщины в плотной аргоновой с добавками кислорода плазме ВЧ индукционного разряда низкого давления.

Эксперимент

Исследование распыления металлов проводили в реакторе плотной плазмы ВЧ индукционного разряда подробно описанном в [5]. Реактор состоит из двух камер – разрядной и реакционной. Плазма ВЧ -индукционного разряда ($f=13,56$ МГц, $W=1,0$ кВт) генерировалась в разрядной камере в магнитном поле, создаваемом катушкой, распространялась в реакционную камеру. В реакционной камере находился ВЧ -электрод, на который устанавливался образец. Для управления энергией бомбардирующих поверхность образца ионов, на электрод подавали определенную ВЧ мощность смещения P_{sb} ($f=13,56$ МГц, $W=600$ Вт). При этом на поверхности электрода, в соответствии с P_{sb} устанавливался отрицательный потенциал поверхности смещения, который определял среднюю энергию падающих ионов [6]. Плотность ионного потока J на подложку определялась из зависимости отрицательного потенциала самосмещения U_{sb} от подаваемой ВЧ мощности смещения P_{sb} , которая была линейной. В предположении, что вся подаваемая ВЧ мощность смещения затрачивается на ускорение ионов, плотность ионного тока определяется выражением: $J = \frac{\Delta P_{sb}}{\Delta |U_{sb}| S}$, где

S - площадь электрода.

Скорость распыления определяли по времени распыления пленок металлов известной толщины. Время распыления определялось по сигналу резкого изменения отраженного сигнала лазерного луча в момент окончания распыления пленки металла. Образцами служили пластинки монокристаллического окисленного кремния, на окисленную поверхность которых методом магнетронного распыления наносились пленки Ta, Pt, Cu, Ti в толщиной 50 и 100 нм. Условия проведения эксперимента были следующими: $P=0,07$ Па, $W=800$ Вт. Расход Ar равнялся 10 sccm.

Результаты и обсуждение

В аргоновой плазме скорость распыления меди при энергии ионов равной 150 эВ и плотности ионного потока 5.2×10^{16} ион/см² ($J=8.3$ мА/см²) достигала 4.5 нм/с. Скорости распыления Pt, Ta и Ti были значительно меньше (рис. 1). Пороговая энергия распыления металлов равнялась 24, 37, 50, 60 эВ, соответственно. Она определялась по величине потенциала самосмещения, при котором скорость распыления равнялась нулю. Видно, что чем выше была скорость распыления металла,

тем меньше был порог его распыления. Максимальная селективность распыления металлов достигается, если распыление осуществлять вблизи порога их распыления.

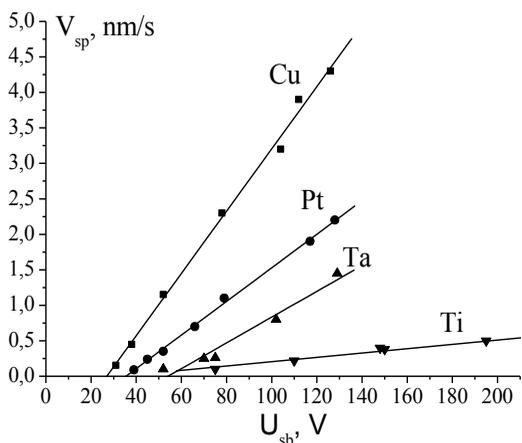


Рис. 1. Зависимость скорости распыления пленок Cu, Pt, Ta и Ti от отрицательного потенциала самосмещения в плазме Ag при плотности ионного потока 8.3 мА/см². P=0.08 Па, Q_{Ar}=10 сссм, W_{инд}=800 Вт.

Так при энергии ионов 100 эВ и плотности ионного тока 3 мА/см² скорость распыления Cu превышала скорость распыления Ta более чем в 6 раз.

Можно отметить, что коэффициенты распыления пленок Cu, Pt и Ta в зависимости от энергии ионов, рассчитанные по данным, приведенным на рис.1, находятся в хорошем согласии с данными полуэмпирических расчетов Matsunami [7].

Распыление Ti происходило с наименьшей скоростью, хотя согласно [2], коэффициенты распыления Ti и Ta близки по величине. Такое различие можно объяснить тем, что в плазме Ag на поверхности Ti, из-за наличия неконтролируемой примеси кислорода образуется окисел титана, коэффициент распыления которого гораздо ниже, чем коэффициент распыления чистого титана [8]. Действительно, скорость распыления пленки Ti резко уменьшалась при добавке кислорода в плазму (рис. 2). При потенциале смещения -200 В распыление металла прекратилось уже при 3% добавке O₂. Скорость распыления Cu и Pt при малых добавках кислорода (<5%) практически не изменялась (рис. 2). Резкое уменьшение скорости распыления Ti с

добавкой кислорода подтверждает предположение, что в условиях проведения эксперимента при его распылении в плазме чистого аргона на поверхности присутствует оксидная пленка. Об этом свидетельствует и наличие эффекта памяти, (post- эффекта) при его распылении.

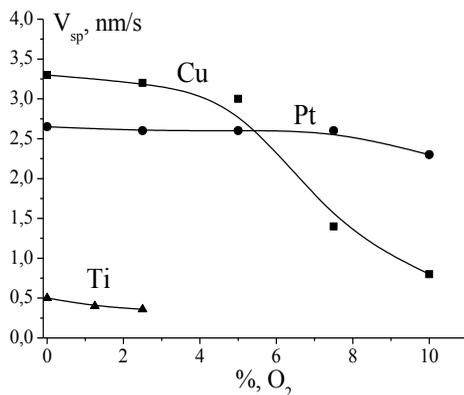


Рис. 2. Зависимость скорости распыления пленок Pt, Cu в плазме Ar/O₂ от процентного содержания кислорода в смеси. P=0.34 Па, U_{sb} = -200 В, W_{sb}=190-250 Вт, Q=40 сссм.

Таким образом, при низкой энергии ионов ($E_i < 200$ эВ) селективность распыления Cu, Pt по отношению к Ti в Ar/O₂ плазме может быть абсолютной при содержании кислорода в смеси около 5%.

1. M. J. Cooke, G. Hassall, Plasma Sources Sci. Technol. 2002. V. 11. P. A74.
2. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Вып. 1. Под ред. Р. Бериша. М.: Мир.1984.
3. S. Berg, E. Särhammar, T. Nyberg, Thin Solid Films. 565 (2014) 186.
4. M.P. Seah, T.S. Nunnay, J. Phys. D: Appl. Phys. 43 (2010) 253001.
5. О.В. Морозов, И.И. Амиров. Микроэлектроника. 20 (2000) 170.
6. M.A. Sobolewski, J.K. Olthoff, Y.J. Wang. J. Appl. Phys. 85 (1999) 3966.
7. N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Hikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu, H. Tawara. Atomic Data Nucl. Data Tables. 31 (1984) 1.
8. T. Kubart, T. Nyberg, S.Berg. J. Phys. D: Appl. Phys. 43 (2010) 205204.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА В ЯЧЕЙКЕ С ПЕРИОДИЧЕСКИМ РЯДОМ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛОС-ЭЛЕКТРОДОВ, РАСПОЛОЖЕННЫХ В ДИЭЛЕКТРИКЕ
INVESTIGATION OF DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE IN A CELL WITH PERIODIC ARRANGEMENT OF METAL STRIPS- ELECTRODES WHICH ARE DISPOSED IN THE DEPTH OF DIELECTRIC

В.В. Андреев, Л.А. Васильева
V.V. Andreev, L.A. Vasilyeva

** Кафедра «Телекоммуникационные системы и технологии», ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», Московский пр., 15, Чебоксары, Россия, e-mail: andreev_vsevolod@mail.ru*

Analytical solution of wave equation for the electric potential was obtained and investigated in the cell of dielectric barrier discharge with periodic arrangement of metal strips- electrodes which are disposed in the depth of dielectric. Results are applicable for analyzing of discharge cells of coplanar and surface dielectric barrier discharge.

Ячейки диэлектрического барьерного разряда являются эффективными для получения низкотемпературной плазмы для разнообразных технологических применений. Например, приповерхностная плазма может применяться для управления высокоскоростными потоками воздуха путём воздействия на характеристики пограничного слоя с помощью электрических разрядов [1]. Также в ячейках диэлектрического барьерного разряда сравнительно легко осуществлять плазмохимический синтез в промышленных масштабах, в частности, озона [2- 10]. Низкотемпературную плазму, кроме того, эффективно использовать для направленного изменения физико-химических свойств поверхностных слоев материалов [11- 13].

Наиболее уязвимым элементом ячейки диэлектрического барьерного разряда является диэлектрик, который, как правило, первым выходит из строя. Это является следствием того, что диэлектрик испытывает разрушительное воздействие как электрического поля, так и микрозарядов. Один из способов решения этой проблемы состоит в разработке новых диэлектриков и материалов для использования в качестве поверхностных плёнок, и которые могут противостоять разрушительному воздействию вышеперечисленных факторов.

В работе [14] были исследованы микроструктура (методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000.) и элементный состав (EDX-SEM-исследование образцов и их картографирование с помощью энерго-дисперсионного спектрометра Oxford

Instruments X-max) кремнийсодержащей плёнки, нанесённой на поверхность текстолита, в зоне электрического пробоя. Текстолит с нанесённой на его поверхность кремнийсодержащей плёнкой использовался в качестве барьера в ячейке диэлектрического барьерного разряда и подвергался воздействию микроразрядов до тех пор, пока (более 4 часов) не происходил его электрический пробой. Результаты исследования [14] показали значительное влияние электрического поля и интенсивности микроразрядов в ячейке диэлектрического барьерного разряда на элементный состав кремнийсодержащей плёнки, нанесённой на поверхность текстолита.

Следует отметить, что для каждой ячейки диэлектрического барьерного разряда существует оптимальный для протекания плазмохимических и плазменных процессов электрический режим. Такой режим возникает при параметрах, обеспечивающих в ячейке наибольшую длительность существования напряжённости электрического поля, которая соответствует максимальной эффективности протекания соответствующих плазмохимических реакций и плазменных процессов [15]. В связи с этим большую ценность представляют аналитические формулы для расчёта пространственно-временной конфигурации электрического потенциала и напряжённости электрического поля в ячейках диэлектрического барьерного разряда. В работах [16- 18] были получены и исследованы аналитические решения для определения пространственной конфигурации электрического потенциала и напряжённости электрического поля для периодической системы бесконечных металлических полос- электродов, расположенных на плоской поверхности диэлектрика, либо на небольшой глубине в диэлектрике (см. рис.1).

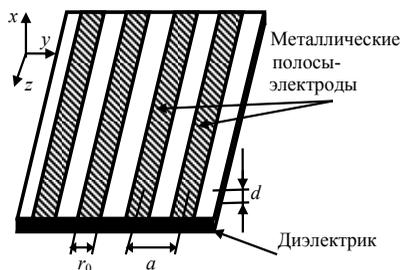


Рис. 1. Фрагмент системы электродов в виде периодического ряда бесконечных параллельных металлических полос ширины r_0 , размещённых на плоской поверхности диэлектрика

Однако ячейки диэлектрического барьерного разряда питаются от высоковольтного источника переменного напряжения. В связи с этим в данной работе

получено и исследовано аналитическое решение волнового уравнения для электрического потенциала в случае системы электродов, представленной на рис.1. Пространственно-временная конфигурация электрического потенциала вычисляется по формуле:

$$\begin{aligned}
 \varphi(x, y, t) = & \left(-\frac{\sigma_0 r_0 x}{2a\epsilon_0} + \frac{U_0 r_0}{a} \right) \left\{ \frac{\tau_0}{T} - \frac{1}{\pi} \left[\arctan \frac{\sin\left(\frac{2\pi t}{T}\right)}{\cos\left(\frac{2\pi t}{T}\right) - 1} + \right. \right. \\
 & \left. \left. + \arctan \frac{\sin\left(\frac{2\pi}{T}(\tau_0 - t)\right)}{\cos\left(\frac{2\pi}{T}(\tau_0 - t)\right) - 1} \right] \right\} + \frac{2U_0 \tau_0}{\pi T} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi r_0}{a} \cos \frac{2\pi n y}{a} \left\{ 1 - \frac{2\pi n x}{a} \times \right. \\
 & \left. \times \int_{x/c}^t J_1 \left(\frac{2\pi n c}{a} \sqrt{\tau^2 - \frac{x^2}{c^2}} \right) \left(\tau^2 - \frac{x^2}{c^2} \right)^{-1/2} d\tau \right\} + \frac{4xU_0}{\pi a} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{n\pi r_0}{a} \cos \frac{2\pi n y}{a} \quad (1) \\
 & \times \int_{x/c}^t \left[J_1 \left(\frac{2\pi n c}{a} \sqrt{\tau^2 - \frac{x^2}{c^2}} \right) \left\{ \arctan \frac{\sin\left(\frac{2\pi}{T}(\tau_0 - t + \tau)\right)}{\cos\left(\frac{2\pi}{T}(\tau_0 - t + \tau)\right) - 1} + \right. \right. \\
 & \left. \left. + \arctan \frac{\sin\left(\frac{2\pi}{T}(t - \tau)\right)}{\cos\left(\frac{2\pi}{T}(t - \tau)\right) - 1} \right\} \left(\tau^2 - \frac{x^2}{c^2} \right)^{-1/2} d\tau \right] + \frac{U_0}{\pi^2} \left[\arctan \frac{\sin\left(\frac{\pi}{a}(r_0 - 2y)\right)}{\cos\left(\frac{\pi}{a}(r_0 - 2y)\right) - 1} + \right. \\
 & \left. + \arctan \frac{\sin\left(\frac{\pi}{a}(r_0 + 2y)\right)}{\cos\left(\frac{\pi}{a}(r_0 + 2y)\right) - 1} \right] \left[\arctan \frac{\sin\left(\frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{x}{c}\right)\right)}{\cos\left(\frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{x}{c}\right)\right) - 1} + \arctan \frac{\sin\left(\frac{2\pi}{T}\left(\tau_0 - t + \frac{x}{c}\right)\right)}{\cos\left(\frac{2\pi}{T}\left(\tau_0 - t + \frac{x}{c}\right)\right) - 1} \right].
 \end{aligned}$$

Здесь c - скорость света в вакууме; σ_0 - амплитудное значение плотности электрического заряда на единицу площади отдельного плоского металлического электрода шириной r_0 ; U_0 - амплитудное значение напряжения на электродах; ϵ_0 - электрическая постоянная; τ_0 - длительность прямоугольных импульсов напряжения, подаваемых на электроды с периодом T . В формуле (1) предполагается, что поверхностный электрический заряд на электродах меняется во времени аналогично

изменению напряжения на этих электродах. В формуле (1) надо иметь ввиду, что $t \geq x/c$. В противном случае имеем: $\varphi(x, y, t) \equiv 0$. Направления осей системы координат показаны на рис.1.

При малых частотах следования импульсов напряжения на электродах, когда генерацией магнитного поля можно пренебречь, из формулы (1) легко получить выражения для определения компонент электрического поля. При высоких частотах следования импульсов напряжения на электродах необходимо решить волновые уравнения для компонент векторного потенциала. Алгоритм решения этих уравнений аналогичен действиям при решении волнового уравнения для скалярного потенциала $\varphi(x, y, t)$. В результате, зная векторный и скалярный потенциалы, можно определить компоненты электрического и магнитного полей. Такие аналитические формулы полезны при анализе механизма взаимодействия с поверхностью диэлектрика низкотемпературной плазмы, генерируемой в ячейке диэлектрического барьерного разряда с системой электродов, представленной на рис.1. Формулы применимы для анализа разрядных ячеек как компланарного, так и поверхностного диэлектрического барьерного разряда.

1. В.М. Шибков, А.Ф. Александров, А.П. Ершов, И.Б. Тимофеев, В.А. Черников, Л.В. Шибкова, Физика плазмы. 31 (2005) 857.
2. В.В. Лунин, М.П. Попович, С.Н. Ткаченко, Физическая химия озона, М.: Изд-во МГУ, 1998.
3. В.Г. Самойлович, В.И. Гибалов, К.В. Козлов, Физическая химия барьерного разряда, М.: Изд-во МГУ, 1989.
4. А.В. Савельев, В.И. Гибалов, В.Б. Саенко, А.Т. Рахимов, Журн. физ. хим. 74 (2000) 1713.
5. В.В. Андреев, Л.А. Васильева, Г.А. Кравченко, Ю.П. Пичугин, В.Г. Филиппов, Нелинейный мир. 7 (2009) 811.
6. V.V. Andreev, L.A. Vasilyeva, A.N. Matyunin, Yu.P. Pichugin, Plasma Physics Reports. 37 (2011) 1190.
7. В.В. Андреев, А.Н. Матюнин, Ю.П. Пичугин, В.Г. Телегин, Г.Г. Телегин, Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. №4 (2011) 112.
8. В.В. Андреев, Ю.П. Пичугин, Физика плазмы. 40 (2014) 563.
9. В.В. Андреев, А.Н. Матюнин, Ю.П. Пичугин, Прикладная физика. №3 (2014) 39.
10. В.В. Андреев, Л.А. Васильева, Ю.П. Пичугин, Прикладная физика. №3 (2014) 43.
11. А.Д. Погребняк, Ю.Н. Тюрин, УФН. 175 (2005) 515.
12. А.Д. Погребняк, С.Б. Кислицын, Ф.Ф. Комаров, В.С. Русаков, С.Н. Братушка, Н.К. Ердываева, П. Жуковский, Поверхность. №1 (2009) 96.
13. Н.К. Скрипникова, В.И. Отмахов, О.Г. Волокитин, Стекло и керамика. №1 (2010) 19.
14. В.В. Андреев, Прикладная физика. №6 (2014) 24.
15. М.В. Соколова, Изв. Акад. Наук СССР. Энергетика и транспорт. №6 (1983) 99.
16. В.В. Андреев, Л.А. Васильева, Прикладная физика. №6 (2012) 116.
17. В.В. Андреев, Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Естественные науки». №4 (2013) 15.
18. V.V. Andreev, L.A. Vasilyeva, Plasma Physics Reports. 39 (2013) 1108.

**К ВОПРОСУ О ГЕНЕРАЦИИ ПЛАЗМЕННОГО ПОТОКА ВАКУУМНЫМ
ДУГОВЫМ РАЗРЯДОМ И ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ.
ON THE ISSUE OF PLASMA FLOW GENERATION BY VACUUM ARC
DISCHARGE AND COATING DEPOSITION**

В.Н.Арустамов, Х.Б. Ашуров, И. Х. Худайкулов, Б.Р. Кахрамонов
Институт ионно-плазменных и лазерных технологий, АН РУз
Ул. Дурмон йули 33, 100125, Ташкент, Узбекистан; arustamov@aie.uz

V. N. Arustamov, K. B. Ashurov, I. Kh. Khudaykulov, B. R. Kahramonov
Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Academy of Sciences of the Republic of
Uzbekistan, ul. Dormon Iuli 33, Tashkent, 100125

There is no a single system of the fundamentals to design vacuum-arc plasma sources. This paper proposes a basis how to address the problems of designing the vacuum-arc sources of plasma.

Цельной системы основ конструирования вакуумно-дуговых плазменных источников нет, В связи с этим в настоящей работе предложена основа определяющая задачи требующие своего решения при конструировании к вакуумно-дуговых источников плазмы. В предлагаемой концепции в вакуумно-дуговой источник плазмы (ВДИП) рассматривается как система, в которой выполняется основная функция-генерация плазменного потока материала катода.

Для ее реализации необходимо выполнение следующих задач: инициирование вакуумного дугового разряда с необходимыми характеристиками; формирование взаимодействия катодных пятен вакуумной дуги с рабочей поверхностью катода, обеспечивающее генерацию потока эродированного материала; при этом должна осуществляться стабилизация дугового разряда на поверхности катода, отвод тепла от электродов и элементов конструкции, обеспечивающих их тепловой режим.

Для реализации этих внутренних функций формируются подсистемы ВДИП:

1. Электрическая подсистема, включающая электроды основные и вспомогательные (инициация разряда), изоляторы, присоединительные элементы к источникам электропитания.
 - 2 Система охлаждения, включающая рубашки охлаждения теплонапряжённых элементов конструкции, каналы для организации потока охлаждающей среды, уплотнения, присоединительные элементы к внешней системе отвода тепла.
 3. Магнитная система, включающая стабилизирующие, фокусирующие катушки.
- Перечисленные подсистемы размещаются в элементах конструкции вакуумно-дугового источника плазмы. Конструкция ВДИП разделена на несколько узлов, по

распределения. Зависимость плотности ионного тока на расстояния 15,0-23,0 см от плоскости катода для стали представлена на Рис.3б. показала что , с увеличением расстояния R от катода полуширина кривых распределения плотности ионного тока увеличивается что означает увеличение относительной плотности в периферийных частях потока с увеличением расстояния от катода.

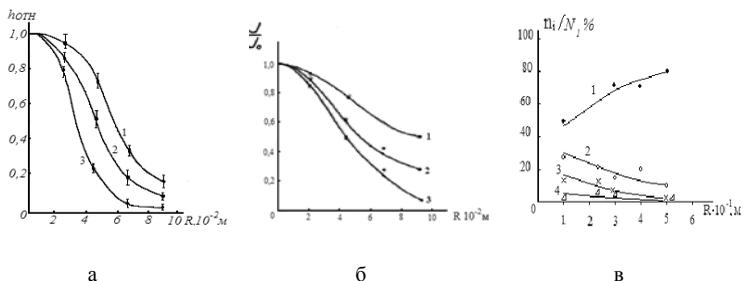


Рис.3Пространственное распределение а-относительной плотности эродированного потока иб-плотности ионного тока в эродированном потоке стали , ток разряда 150А на различном расстоянии от плоскости катода: кривая 1 - R= 15 см ;кривая - 2 - R= 19 см; кривая - 3 - R =23 см; ток разряда 150 А в - распределение капель по размерам: 1- размер капель до 4 мкм, 2- размер капель 4 мкм-8 мкм, 3- размер капель 8-12 мкм и 4- 12-16 мкм

Учитывая, что поток ионов можно определить из соотношения $\Gamma_i = \frac{j_i}{g_i}$ где j_i - плотность ионного тока, g_i - заряд иона, а плотность эродированного потока из соотношения (5.28), то степень ионизации определяется выражением:

$$f = \frac{\Gamma_i}{\Gamma} = \frac{j_i S t m a}{g_i \Delta m} \quad (1)$$

степень ионизации в предположении однозарядности ионов, при токе разряда 100А составляет 15% ,приувеличении тока до 150А возрастает до 30% .Высокая степень ионизации эродированного потока создает условия для управления структурой осаждаемого покрытия путем выбора оптимальной энергии конденсирующих заряженных частиц и скорости осаждения материалаопределяющих свободную энергию скопления новой фазы. Присутствие капель в эродированном потоке характерно для всех форм дугового разряда. На Рис.3в. приведено распределение капель по размерам в зависимости от расстояния катода. На значительном расстоянии откатода происходит рост мелких микрочастиц, а количество более крупные частицы уменьшается. При этом разброс значений количества капель достаточно высокий не менее 20%. Наблюдается уменьшение общего количества капель с расстоянием от катода. Из приведенных фотографий следует, что покрытия имеют мелкодисперсную изотропную структуру. Очаговые вкрапления, зоны с нарушением сплошности

покрытия проколы и другие нарушения отсутствуют, что указывает пространственную однородность эродированного потока вакуумного дугового источника плазмы. Как указывалось ранее на поверхности присутствуют микрочастицы распределенные по поверхности. Сравнение полученных спектров представленных на Рис.5показывает, что качественный состав медного пленочного покрытия и металлического образца меди соответствует друг другу

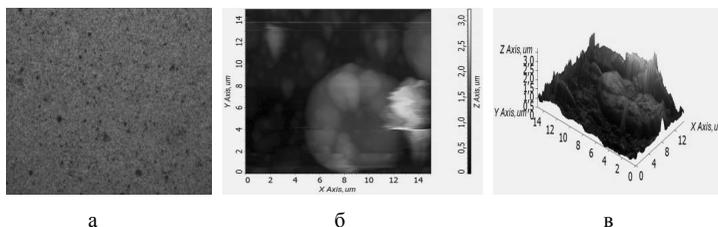


Рис.4 Фотографии поверхности покрытия нерж. стали, нанесенной вакуумным дуговым источником плазмы а-полученные оптическим электронным микроскопе; б, в - полученные сканирующем зондовом СТМ/АСМ на микроскопе NT-MDT: фото б - двухмерное изображение, в -трехмерное изображение, нанесенноена подложку из стали.

Качественный состав покрытия нанесенных вакуумно- дуговым источником плазмы.

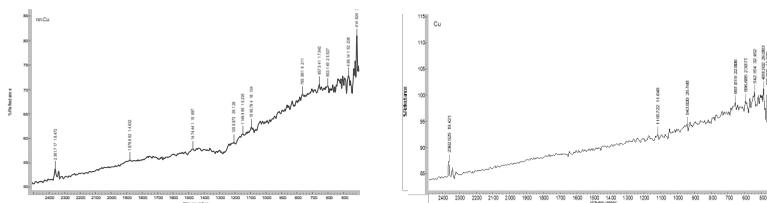


Рис.5 ИК-спектр пленочного покрытия из меди на подложке из стали-а. ИК-спектр медного металлического образца

Имеющиеся пики в спектре характеризующие наличие основных элементов присущих составу наносимого медного покрытия практически взаимноидентичные. Таким образом, процессы генерации плазменного потока в разработанном вакуумном дуговом источнике плазмы, его транспортировке и осаждения материала на подложку существенно не влияет на соотношение и элементов потоке плазмы и их количество.

**К ВОПРОСУ О СТРУКТУРНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЯХ ПОВЕРХНОСТИ
КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВАКУУМНОЙ
ДУГОЙ.**

**ON THE ISSUE OF STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF
CONSTRUCTIONAL MATERIAL SURFACE UNDER VACUUM ARC ACTION**

В.Н.Арустамов, Х.Б. Ашуров, И. Х. Худайкулов, Б.Р. Кахрамонов
Институт ионно-плазменных и лазерных технологий, АН РУз.
Ул. Дурмон йули 33, 100125, Ташкент, Узбекистан; arustamov@aie.uz

V. N. Arustamov, K. B. Ashurov, I. Kh. Khudaykulov, B. R. Kahramonov
Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Academy of Sciences of the Republic of
Uzbekistan, ul. Dormon Iuli 33, Tashkent, 100125

The effect of vacuum arc action on the physical-mechanical and structural features and surface layers of steel has been studied. As a result, a new layer with features and structure differed from those of the substrate has been formed.

В работе проведено исследование влияния вакуумного дугового воздействия (очистки) на физико-механические и структурные свойства поверхностных слоев стали. В основе воздействия вакуумного дугового разряда - его особенность: создание рабочей среды, в которой он реализуется, генерацией плазменных потоков с поверхности в катодном пятне. В области катодного пятна происходит плазменная, термическая воздействие на поверхность приводящая к её закалке, миниплазменным процессам. В результате такого комплексного воздействия на поверхность в области катодного пятна происходит и изменение свойств, поверхностных и приповерхностных слоев обрабатываемого изделия. В результате вакуумного дугового воздействия на поверхности образца образуется новый слой, обладающей отличной от основы материала структурой и свойствами. В катодном пятне вакуумной дуги пятна имеющего размеры порядка 10^{-6} м вызывающие образование в поверхностном слое металла "микро" областей, отличающиеся между собой по агрегатному состоянию, а также по массе, объему и т.д. Материал в центральной зоне, в результате "взрыва" переходит в парообразное состояние; в средней в жидкое состояние, в периферийной основа нагревается выше некоторой критической температуры. Похожие слои появляются на поверхности деталей при электроискровой их обработке. Расшифровка фазовых превращений, происходящих в стали и сплавах под действием

электроискровых разрядов была проведена в [1-3], где показано, что при электроискровой обработке на поверхности образуется "белый слой", который не поддается или слабо поддается обработке различными травителями. Подбор травителей и выявление структуры "белого слой" оказалось возможным после применения графитовых электродов. Было показано, что поверхность на значительную глубину насыщается графитом, а в жидких средах (керосин, анилин и др.) получается сильное насыщение поверхностного слоя углеродом. Средняя микротвердость слоя, полученного при более жестких режимах, составляла 1200-1300 кг. Длительность нагрева локальных областей при обискривании поверхности металлов определяется длительностью электрических импульсов, а при многократном повторении импульсов – также и частотой следования их. Скорость фазовых превращений при нагреве увеличивается с повышением температуры. Для случая превращения пермита в аустенит скорость превращения пермита в аустенит может быть оценена на основами формулы

$$1 - \frac{C_{\text{мин}}}{C_{\text{макс}}} = \Phi\left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{C\Delta_0}{D}}\right) \quad (1)$$

Здесь $C_{\text{мин}}$ и $C_{\text{макс}}$ - соответственно, минимальное и максимальное содержание углерода в аустените при данной температуре; C - средняя скорость роста зерна аустенита Δ_0 - среднее расстояние между центрами цементитных пластинок, D - коэффициент диффузии углерода в аустените

$$\Phi\left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{C\Delta_0}{D}}\right) \quad (2)$$

Здесь функция Крампа. Величины $C_{\text{мин}}$, $C_{\text{макс}}$, D являются функциями температуры, причем $C_{\text{мин}}$ и $C_{\text{макс}}$ могут быть найдены из диаграммы состояния "железо-углерод".

Коэффициент диффузии углерода в аустените определяется по формуле:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{kT}} \quad (3)$$

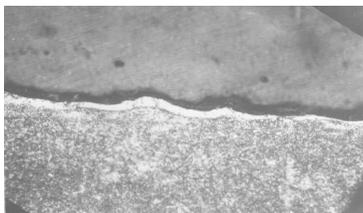
При температурах выше 910°C нелегированный феррит превращается в безуглеродистый аустенит. Фиксирование превращения феррита в малоуглеродистый аустенит возможно при минимальном содержании углерода в нем приблизительно 0,3 % по появлению в структуре мартенсита. Величины скорости превращения C и времени, необходимого для завершения его $\tau = \frac{\Delta_0}{C}$, приведены в нижеследующей таблице. Δ_0 принималось равным 0,3 мкм.

Таблица 1

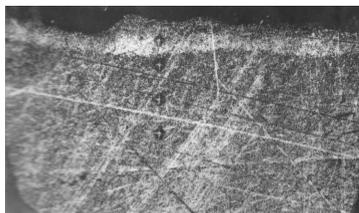
t 0С	C *10 ³ мм/сек	τ ₀ сек
800	19	0,017
900	109	0,003
1000	337	0,0009
1200	2230	0,00013

Из данных таблицы применительно к обискриванию углеродистой стали импульсами длительностью 100 мкс следует, что при 12000 τ₀ приблизительно равно длительности импульса, а при 10000- больше него. Таким образом, после обискривания до эвтектоидной углеродистой стали импульсами длительностью в несколько десятков микросекунд непосредственно под оплавленным слоем должна располагаться ферритомартенситная зона, причем количество феррита будет возрастать по мере удаления от поверхности в основу.. Как следует из анализа формулы (1) скорость растворения цементита при нагреве стали обратно пропорциональна толщине цементитной частицы. В случае очистки поверхностей стальных образцов в дуговом разряде происходят процессы, имеющие некоторое сходство с процессами при электроискровой обработке металлов, но и значительное отличие. При прохождении дугового пятна по загрязненной поверхности также происходит сильное местное разогревание до высоких температур и также наблюдаются 3 зоны : зона, где металл испаряется и выбрасывается с поверхности, образуя кратеры, зона переходящая в жидкое состояние. и т. вердая зона, нагревающаяся выше некоторой критической температуры фазовых переходов. Но имеются отличия. Во-первых, это процесс хотя и импульсный, но время нахождения пятна в каждой данной точке поверхности определяется степенью загрязнения этой поверхности и колеблется от 10⁻³ до 10⁻⁴с. Так как, загрязнение поверхности может быть неравномерным, то время нахождения дугового пятна и условия теплопередачи могут быть различны, что приводит к неравномерной толщине "белого слоя" на поверхности. На рис. 1а показано, как этот слой расположен на поверхности. Во-вторых процессы происходят в вакууме, где нет дополнительного отвода тепла. По этому можно ожидать большего разогрева подслоя и большей его толщины (в зависимости от режима обработки). В третьих электродуговом методе очистки поверхности не наблюдается науглераживания поверхностного слоя. Согласно данным Таблицы 1 и предельными значениями времени прохождения пятна (от 10⁻³ до 10⁻⁴ сек) по очищаемой поверхности, то можно предположить, что для углеродистой стали τ₀ соответствует 12000 и 10000 С, т. е. в зависимости от режима очистки при этих температурах могут быть завершены фазовые

переходы.



а)



б)

Рис.1 Поперечный разрез после травления 4 % HNO₃ в этиловом спирте.

- а) микрофотография поперечного разреза шпинделя, очищенного устойчивым дуговым разрядом (420х). б) микрофотография поперечного разреза шпинделя, очищенного устойчивым дуговым разрядом (420х).

В зависимости от режима очистки расположение и структура зон в поперечном разрезе могут быть различными. На Рис.1а показан поперечный разрез после травления 4 % HNO₃ в этиловом спирте. На рисунке ясно видны две зоны. Сначала идет очень узкая полоса порядка одного мкм (иногда меньше) темного слоя—это обезуглерожженный слой, затем следует светлый (слегка протравленный слой шириной 10-12 мкм ("белый слой"). Измеренная нами микротвердость на поверхности, там где расположен обезуглерожженный слой показала небольшую величину порядка – 275 кг/мм². Следующий "белый слой" оказался довольно твердым - 681 кг/мм², тогда как микротвердость основы составили - 346 кг/мм². На Рис.1б видны различия в величине отпечатка пирамидки на "белом слое" и основе.

Таким образом, при очистке поверхности дуговым пятном, хотя и не происходит науглероживания поверхности, но благодаря перекристаллизации из расплава и образованию новых структур происходит значительное упрочнение очищенной поверхности. Отсюда следует, что катодные пятна вакуумного -дугового разряда позволяют не только эффективно очищать загрязненные детали, но одновременно производить упрочнение их поверхности.

Литература

1. И.З. Могилевский, С.А. Череповая. "Металлографическое исследование поверхностного слоя стали после электроискровой обработки". Электроискровая обработка металлов. М. Изд-во АН СССР, вып. 1, 1957,стр.95.
2. И.З. Могилевский. Структурные изменения в железе и стали после электроискровой обработки их поверхности. "Проблемы электрической обработки материалов". Изд-во АН СССР, М. 1960,стр.86.
3. И.З. Могилевский, Я.Л. Линецкий. "Исследование физико- химических изменений в поверхностных слоях сталей и сплавов после электроискровой обработки в керосине" "Проблемы электрической обработки материалов". Изд-во АН СССР, М. 1960,стр.86.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ УСИЛЕНИЯ ПОЛЯ НА
МИКРОНЕРВНОСТЯХ КАТОДА ДУГОВЫХ РАЗРЯДОВ В ВАКУУМЕ
SIMULATION OF FIELD AMPLIFICATION PROCESSES ON CATHODE
MICROASPERITIES UNDER VACUUM ARC DISCHARGE**

В.Н.Арустамов, Х.Б. Ашуров, Р.Б. Нагайбеков И. Х. Худайкулов, Б.Р. Кахрамонов
Институт ионно-плазменных и лазерных технологий, АН РУз.
Ул. Дурмон йули 33, 100125, Ташкент, Узбекистан; arustamov@aic.uz

V. N. Arustamov, K. B. Ashurov, R. B. Nagaibecov, I. Kh. Khudaykulov ,
B. R. Kahramonov
Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Academy of Sciences of the Republic of
Uzbekistan, ul. Dormon Iuli 33, Tashkent, 100125

The processes of electric field amplification in the cathode spot have been theoretically estimated and simulated. It has been shown that the field amplification coefficient insignificantly differs from unity and cathode spot motion is connected with a decrease in heat removal in the zone of cathode spot motion.

Решающее значение для горения дугового разряда в вакууме имеют напряженность электрического поля и температура катода в пятне. Теплофизические свойства катода определяют [1] тип эмиссии электронов (автоэлектронная, термоэлектронная или термоавтоэлектронная). Большинство металлов (Hg, Zn, Cd, Си, Аги т. д.) не могут быть нагреты до температур, при которых возможна заметная термоэлектронная эмиссия. Поэтому для этих металлов [2] впервые высказал предположение об автоэлектронном механизме эмиссии, причем необходимые напряженности поля ($E \sim 10^7$ В·см⁻¹ при $\phi=4.5$ эВ) создаются пространственным зарядом тока ионов. Напряженность поля и плотности электронного и ионного токов связаны известным уравнением Маккоуна [3]

$$E_c^2 = 7,57 * 10^5 U_c^{1/2} \left[j_i \left(\frac{m_i}{m_e} \right)^{1/2} - j_e \right] \quad 1$$

где E_c - напряженность электрического поля (В·см⁻¹); U_c - катодное падение потенциала (В); j_i, j_e — соответственно плотности ионного и электронного токов (а·см⁻²); m_i, m_e - массы иона и электрона соответственно. Протяженность катодного падения потенциала h определяется выражением [4]

$$h = \frac{2.32 * 10^{-4} U_c^{3/4}}{j_i^{1/2} M^{1/4}}, \quad 2$$

где M — молекулярный вес иона. Легко видеть, что для образования полей $E \sim 10^7$ в·см⁻¹ необходимы плотности ионного тока $\sim 10^6$ А·см⁻² и выше. Обычно предполагается, что происходит усиление поля на микронеровностях катода, причем коэффициент усиления поля μ может достигать нескольких десятков. Тогда необходимость в столь высоких плотностях ионного тока отпадает. Однако усиление поля будет иметь место только в том случае, если протяженность катодного падения потенциала h значительно больше характерных размеров z микронеровностей. Даже на тщательно отполированных поверхностях металлов $r \approx 10^{-5}$ см. При плотности ионного тока $\sim 10^6$ А·см⁻² $h < 10^{-6}$, т. е. примерно на полтора порядка меньше характерных размеров микронеровностей. Это означает в свою очередь, что μ не может заметно отличаться от единицы. Если предположить, что $j_i \approx 10^4$ А·см⁻², то для плоской поверхности катода получаем $E_c \approx (2+4) \cdot 10^6$ В·см⁻² и $h < 10^{-5}$ см. В этом случае величина $\mu < 2$ (рис.3,а), а результирующее поле будет меньше 10^7 В·см⁻¹. Более того, при плотности ионного тока $\sim 10^4$ А·см⁻² не будет происходить [5] регенерации объемного заряда (необходимого условия протекания разряда) за счет испарения и ионизации паров катода при скорости перемещения катодного пятна со скоростью $\sim 10^3$ см·сек.⁻¹. Как показали эксперименты Бойля и др. [6] по пробою малых вакуумных промежутков ($H=0.5 \div 8$ мкм) между вольфрамовыми электродами, величина μ существенно зависит от величины зазора. На рис.1 приведена зависимость усиления электрического поля μ от величины межэлектродного промежутка ($H\mu=f(H)$), построенная по результатам работы [6].

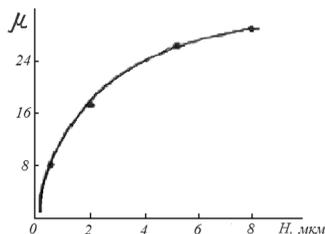


Рис. 1 Зависимость усиления электрического поля от вычелены межэлектродного промежутка H

Все экспериментальные точки ложатся на одну кривую, круто падающую при $H < 2$ мкм. Экстраполяция кривой до $\mu=1$ приводит к зазорам $H \approx (2+3) \cdot 10^{-5}$ см. Заметим, что контролируемо приблизиться на подобные расстояния и измерять μ чрезвычайно трудно. Поэтому нами было выполнено моделирование реальной картины на электрической ванне, а также получены картины линий напряженности электрического поля при помощи частиц диэлектрика, взвешенных в силиконовом масле. На поверхности

плоского электрода «катода» находилась «микронеровность» в виде эллипса с различными ($k=0.2\div 1$) коэффициентами сжатия $k=b/a$ [7], где a и b — соответственно большая и малая полуоси эллипса). Большая полуось у всех эллипсов была одинаковой и равнялась 9 мм, что подобно увеличению реальной картины примерно в 10^5 раз. Для каждой геометрии микронеровности и различных межэлектродных расстояний снимались картины эквипотенциален и силовых линий. Согласно теореме Остроградского-Гаусса, густота силовых линий определяет напряженность поля в каждой точке исследуемого пространства. Так как между электродами источников зарядов нет, то линии напряженности начинаются и заканчиваются на электродах. Тогда отношение расстояний между одними и теми же линиями в каждой точке ванны будет обратно пропорционально отношению напряженности поля в этих

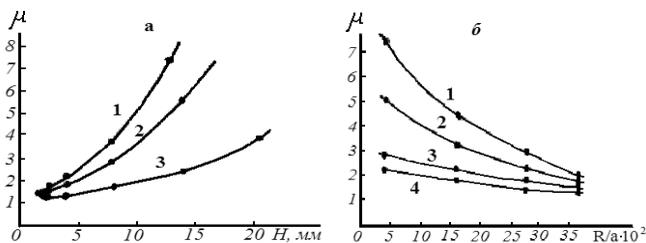


Рис. 2 Зависимость усиления поля от межэлектродного расстояния (а) и параметров микроострия (б). а: 1 — $k=0.2$, 2 — 0.4 , 3 — 0.6 ; б: 1 — $H=13$, 2 — 11.3 — 6 , 4 — 4 мм.

точках. Таким образом, появляется возможность непосредственного измерения коэффициента при различной геометрии микронеровности и межэлектродных расстояний. При сближении электродов картины эквипотенциален и линий напряженности существенно изменяются. Две наиболее характерные картины силовых линий при $k=0.7$ и расстояниях $H=1.2$ мм и $H=12.7$ мм приведены на рис. 2, а, б соответственно. Хорошо видно, что при уменьшении H густота линий у поверхности «микроострия» уменьшается (соответственно уменьшается x). Для различных H и k строились зависимости $\mu=f(H)$ и $\mu=f(R/a)$, где R — радиус кривизны микронеровности. Они приведены на рис. 3, а, б. При увеличении H величина μ возрастает, причем для эллипсов с большим сжатием эта зависимость более сильная. С ростом отношения R/a от 0.04 до 0.36 при постоянном межэлектродном расстоянии величина падает (например, при $H=13$ мм от 7.6 до 2). Итак геометрия микронеровности и межэлектродное расстояние определяют μ . Однако при всех коэффициентах сжатия эллипсов существует критическое расстояние, меньше которого $\mu=1$. Как показывает анализ кривых на рис 2

$\mu \approx 1$ при $H \approx (0.5 \pm 1) R$. Переходя к катодному пятну, можно констатировать, что коэффициент усиления поля в пятне не может существенно отличаться от единицы. Экспериментально наблюдаемый факт [8] перемещения катодных пятен по неровностям (царапины, выступы, края электродов и т. д.) связан, по-видимому, с уменьшением теплоотвода, что энергетически благоприятно для существования пятен. Например, при коэффициенте сжатия эллипса $k=0.7$ теплоотвод уменьшается в ~ 2 раза, а при $k=0.2$ в ~ 7 раз. Кроме того, при распадах катодных пятен на микроостриях возможно усиление поля и повышение эмиссии электронов, что может привести к образованию новых пятен в результате разогрева и испарения микронеровности действием поверхностного (ток ионов) и объемного (джоулевый нагрев и тепло Ноттингама) источников энергии.

Таким образом, приведенные теоретические оценки и моделирование процессов усиления электрического поля в катодных пятнах показывают следующее. Коэффициент для дуговых разрядов в вакууме с «холодным катодом» не может существенно отличаться от единицы. Перемещение катодных пятен по микронеровностям связано с энергетически благоприятным фактором уменьшения теплоотвода в тело электрода. Усиление поля (усиление эмиссии электронов), возникающее при распадах пятен, может привести к возникновению новых элементарных катодных пятен на микронеровностях катода при их нагреве и испарении.

Литература

1. П. В. Финкельбург. Г. Меккер. Электрические дуги и термическая плазма. ИЛ, М., 1961.
2. J. L. adg m u ig. Jen. El. Rev., 26, 731, 1923.
3. S. S. M a s t e o w n . Phys. Rev., 34, 611, 1929.
4. Р. Хольм. Электрические контакты. ИЛ, М., 1961.
5. Р. Б. Нагайбоков. Илл. ЛИ УзССР, 2, 40, 1-971. • " "
6. W. S. В о у l e , P. K i s ' l i u k , L. H. G e r m e r . J. Appl. Phys., 26, 720, 1955.;
7. М.; Я. В ы г о д с к и й. Справочник по высшей математике. ФМ, 1963.
8. И. Г. К е с а е в. Катодные процессы электрической дуги. Изд. «Наука», М., 1968.

**ОСОБЕННОСТИ ИОНИЗАЦИИ ИОНОВ КАТОДНОМ ПЯТНЕ
ВАКУУМНОГО ДУГОВОГО РАЗРЯДА
SPECIAL FEATURES OF ION IONIZATION IN CATHODE SPOTS OF VACUUM
ARC DISCHARGE**

В.Н.Арустамов., Х.Б.Ашуров, Р.Б.Нагайбеков, И.Х.Худайкулов, Б.Р.Кахрамонов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий, АН РУз

Ул. Дурмон йули 33, 100125, Ташкент, Узбекистан; arustamov@aic.uz

V. N. Arustamov, K. B. Ashurov, I. Kh. Khudaykulov, B. R. Kahramonov

Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Academy of Sciences of the Republic of
Uzbekistan, ul. Dormon Iuli 33, Tashkent, 100125

The mechanisms of voltage jumps in vacuum arc are of great scientific and practical interests. The overvoltage is considered to be due to self-induction in sharp fluctuations of the discharge current. This hypothesis has not been experimentally tested. The goal of this paper is to do that.

При горении дугового разряда, особенно в области небольших (10 - 30 А) токов, наблюдаются хаотичные всплески напряжения, часто превышающие ЭДС источника тока. Эти всплески напряжения способствуют восстановлению дугового разряда и играют положительную роль в таких технических применениях, как вакуумная металлургия, сварочное производство, и т. д. В других случаях (например, коммутационная техника) их явление нежелательно. Поэтому выяснение механизма образования всплесков напряжения представляет и практический интерес. Принято считать, что перенапряжения обусловлены явлением самоиндукции при резких колебаниях тока разряда. Однако специальной экспериментальной проверке эта гипотеза не подвергалась. Целью настоящего исследования является попытка восполнить этот пробел. Если контролируемо изменять индуктивность цепи, то, согласно закона $E = -L \frac{d\varphi}{dt}$ следует ожидать увеличения амплитуды всплесков при увеличении индуктивности цепи. Источником питания разряда являлся импульсный конденсатор $C = 140$ мкФ, заряжаемый до 100 – 120 В. Причём, для сведения к минимуму паразитной индуктивности цепи, питание разряда осуществлялось при помощи коаксиального кабеля, внутренняя жила и оп лётка которого служили проводниками. В цепь разряда, кроме индуктивности, вводился без индуктивный резистор $R = 5$ кОм. Для ограничения тока дуги и осуществления аperiodического режима разряда даже при максимальной индуктивности $L = 350$ мкГн. Возбуждение

разряда осуществлялось при помощи маломощной искры между подвижным тонким ($0=0,1$ мм) электродом и поверхностью катода. Давление остаточных газов во время экспериментов было $P \sim 10^{-6}$ Торр, а в качестве электродов применялся зонноплавленный Мо. Вследствие определяющей роли при катодных процессах (эмиссия электронов, испарение, ионизация и т. д.) в протекании разряда были исследованы всплески напряжения относительно катода при помощи цилиндрического зонда, расположенного на расстоянии $\sim 0,1-0,5$ мм от поверхности катода. Сигнал с зонда подавался на осциллограф с запоминающей трубкой. Для каждого значения индуктивности ($L = 350$ мкГн) исследовалась серия из 500-550 разрядов, и по их результатам строилась зависимость распределения $\frac{\Delta n}{n} = f(U)$. Огибающая обработанных таким образом данных (гистограмм) приведена на рис 3. Как следует из рис 3, наиболее часто встречаются относительно небольшие (10-90 В) всплески напряжения, а число всплесков с амплитудой 200-400 В существенно меньше. Характерной особенностью кривой является то, что данные для различных индуктивностей практически совпадают. Это означает, что всплески напряжения в прикатодной области дугового разряда в вакууме имеют внутреннюю, присущую самому разряду природу. Отмеченный выше экспериментальный факт находит простую интерпретацию, если предположить, что объёмный заряд ионов отбрасывается от поверхности катода струёй плазмы. Как было показано в такие сверхтепловые потоки ($\vartheta = 10^6$ см/сек) возникают в результате микровзрывов катодных пятен. Если учесть аномально высокие сечения резонансной перезарядки ($\sigma_{pn} = 10^{-14}$ см²) по сравнению с газокинетическими ($\sigma_{pn} = 10^{-16}$ см²), то вероятность таких процессов ещё более увеличивается. Очевидно, что вероятность резонансной перезарядки будет приближаться к единице, если выполняется условие $n_a \sigma_{pn} l \rightarrow 1$, (здесь n_a -концентрация атомов в струе плазмы, l -протяжённость катодного пятна). Согласно протяжённость катодного пятна составляет $\sim 10^{-4}$ см, тогда для концентрации атомов в струе получаем $n_a \approx \frac{1}{\sigma_{pn} l} \approx 10^{18}$ см⁻³, т. е. достаточны, вообще говоря, не очень высокие концентрации плазмы. В результате резонансной перезарядки возникают быстрые ионы, движущиеся от катода. Это явление аналогично известному опыту из электростатики - при быстром разведении обкладок заряженного конденсатора разность потенциалов на них резко возрастает. Всплески напряжения, возникающие в прикатодной области, можно оценить из следующих соображений. Из закона сохранения энергии для единицы объёма пятна имеем $U \approx \frac{\rho \vartheta^2}{2Q_i}$, где ρ и ϑ

соответственно плотность и скорость струи плазмы, Q_i - заряд ионов. Очевидно, $\rho = n_a m_a + n_i m_i$, $Q = n_i g_i$. Если предположить $\rho = n_i m_i$, то $U = \frac{m_i \vartheta^2}{2g}$ и для $M = 10^2$ (атомный вес большинства металлов) и $\vartheta = (1 - 2) * 10^6 \frac{\text{см}}{\text{сек}}$ получаем 100 - 200 В. В реальном случае ($\rho = n_a m_a + n_i m_i$) получаем

$$U = \frac{(1 + \frac{n_a}{n_i}) \vartheta^2}{2g_i} \quad (1)$$

Принять $\frac{n_a}{n_i} \approx 2 - 3$, получим $U \approx 400 - 600$ В. С точки зрения элементарных процессов, это означает двух-трёх кратную резонансную перезарядку. Итак, согласно приведенной модели, всплески напряжения в прикатодной области разряда вызываются микровзрывами катодов пятен, образованием струй плазмы и отбрасыванием объёмного заряда ионов вследствие резонансной перезарядки.

Приведённая интерпретация позволяет понять и тот факт, что с увеличением тока разряда амплитуда всплесков напряжения уменьшается. По-видимому, это вызвано тем, что число катодных пятен с ростом тока разряда возрастает, а микровзрывы не происходят синхронно. Поэтому микровзрыв и вызванный им всплеск напряжения, производимый одним пятном, шунтируется другими функционирующими в этот момент пятнами. Так как катодные процессы вакуумных дуг определяются тепловыми явлениями, то реализация скорости уменьшения тока со скоростью $\dot{I} > 10^{10} \text{А} \cdot \text{с}^{-1}$ представляется проблематичной. Надо полагать, что формирование импульсов U_c является внутренним свойством КП. Одним из альтернативных механизмов генерации всплесков U_c может служить интенсивная резонансная перезарядка ионов на встречном потоке испаренных атомов. С ростом интенсивности испарения область последних перезарядок ионов приближается к катоду, что вызывает рост электрического поля у поверхности катода. Увеличение напряженности электрического поля обуславливает рост плотности тока F (или T-F) эмиссии, и, соответственно, мощности джоулевого нагрева. Хорошо известно, что сечение резонансной перезарядки иона примерно на два порядка больше газокинетического сечения соударения атомов. Поэтому на длине свободного пробега атома происходит более десятка актов перезарядки ионов. На расстоянии $\sim \lambda_d$ от поверхности катода основная масса атомов движется по траекториям, близким к нормали. Следовательно, в результате интенсивной перезарядки ионов на встречном потоке атомов слой ионов отбрасывается от катода.

Иными словами, во многом аналогичен известному опыту из электростатики – при резком разведении обкладок заряженного конденсатора напряжение на последнем

возрастает. Работа по разведению зарядов в случае КП осуществляется за счет части кинетической энергии атомов. Время процесса интенсивной перезарядки будет определяться временем поступления интенсивного потока атомов при взрывном испарении катода, которое можно оценить из выражения

$$\Delta t_n \sim \frac{\Delta h}{v_s} \exp\left(\frac{\lambda_2}{kT}\right) \quad (2)$$

(здесь Δh - толщина перегретого слоя, v_s -скорость звука). Очевидно, что минимальное значение $\Delta t_m \sim \frac{\Delta h}{v_s}$ (в действительности оно примерно на порядок большее). Если принять $\Delta h \sim 1 \mu\text{м}$, то $\Delta t_m \sim 3 \cdot 10^{-10}$ с, а действительное значение $\Delta t_n \sim 3$ -5нс.

Заметим, что реализация всплесков U_c вследствие резонансной перезарядки ионов не противоречит законам сохранения энергии, импульса и заряда, а большое значение сечения взаимодействия делает этот процесс вполне вероятным.

В контексте колебаний U_c во времени протекания вакуумной дуги при относительно небольших токах следует учесть неравномерное поступление паров, обусловленное, например, перемещением КП или его жизнью на микронеровностях катода. При росте интенсивного испарения катодное падение потенциала снижается до уровня $U_c = U_{c\text{min}}$. При снижении U_c уменьшается энергия (температура) электронов. Это приводит к уменьшению сечения ионизации атомов. Следовательно, концентрация ионов не будет изменяться столь резко. При снижении интенсивности испарения катода растет U_c , соответственно, растет средняя вероятность ионизации атомов. Сечение ионизации принимает максимальное значение при $E_c = (4-5)U_c$, а затем уменьшается. Расчеты показали, что снижение интенсивности испарения катода на 50-60% относительно номинального уровня ещё не приводит гибели КП.

Таким образом, катодное падение потенциала кроме таких важнейших функций, как ускорение до необходимой энергии электронов, ускорения ионов бомбардирующих и нагревающих катод до температуры, обеспечивающей атомно-ионный баланс и «участия» в формировании сильного поля, выполняет роль «регулятора» вероятности ионизации атомов в КП. В результате концентрация ионов и плотность тока ионов на катод изменяются не очень сильно. КП, будучи открытой системой, в значительной степени способно к саморегулированию и самосоглашению параметров пятна. В этом процессе участвуют причинно-следственные связи (положительные и отрицательные), возникающие в КП.

**РОЛЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ КАТОДНОГО
ПЯТНА ВАКУУМНОЙ ДУГИ**
**THE ELECTRIC FIELD ROLE IN CATHODE SPOT FORMATION BY VACUUM ARC
DISCHARGE**

Арустамов В.Н., Ашуров Х.Б., И. Х. Худайкулов, Б.Р. Кахрамонов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий, АН РУз

Ул. Дурмонйули 33, 100125, Ташкент, Узбекистан; arustamov@aie.uz

V. N. Arustamov, K. B. Ashurov, I. Kh. Khudaykulov, B. R. Kahramonov

Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Academy of Sciences of the Republic of
Uzbekistan, ul. Dormon Iuli 33, Tashkent, 100125

The effect of a potential gradient in the cathode on formation of new cathode spots by vacuum arc at the edge of the initial spot is under study. On the basis of the model experiments the effect of the electric field of cathode current on cathode spot motion has been analyzed.

Экспериментальные исследования перемещения катодных пятен вакуумного дугового разряда при асимметричном расположении точки съема тока с катода под действием электрического и магнитного полей тока в катод, показали, что новые микропятна преимущественно образуются у передней кромки исходного пятна. Для анализа характера влияния электрического поля катода на перемещение катодных пятен представляет интерес проведение модельных экспериментов. В работе исследованы линии тока и эквипотенциальные линии в электрической ванне, имитирующей поверхность катода при отношении удельного сопротивления электролита к диаметру опорного электрода, максимально приближенных к реальным величинам, позволит приблизиться к процессам в катод, происходящим при протекании в нем тока. Отношение диаметра катодного пятна d_n к удельному сопротивлению катода, достигнутое в экспериментах, составляет $0,85 \text{ ом}^{-1}$, что на порядок больше, чем в реальных условиях. Характерное распределение линий тока и эквипотенциальных линий в электрической ванне для различных значений d_n и ρ_k приведено на рис. 1

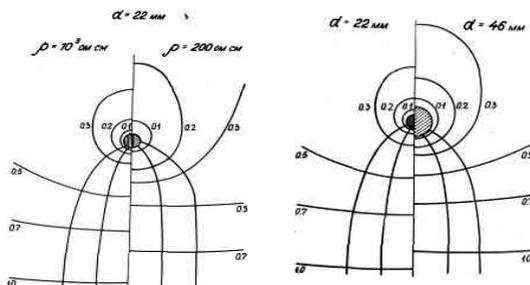


Рис. 1 Характерное распределение линий тока и эквипотенциальных линий в электролитической ванне при различных значениях диаметра опорного электрода (имитирующего катодное пятно) и проводимости электролитической ванны.

Полученные результаты показывают что, при асимметричном съеме тока относительно опорного электрода вблизи него происходит трансформация линий тока и эквипотенциальных линий. У передней кромки электрода со стороны токосъема плотность тока выше по сравнению с плотностью тока у тыльной кромки электрода. Эквипотенциальные линии располагаются ближе к электроду у передней кромки опорного электрода. С увеличением удельного сопротивления электрической ванны и уменьшением диаметра электрода усиление электрического поля в области опорного электрода возрастает, увеличивается и превышение электрического поля у передней кромки опорного электрода по сравнению с тыльной стороной. На рис.2 представлены зависимости усиления электрического поля в области опорного электрода μ от его диаметра и превышения градиента потенциала у передней кромки К от величины $\frac{dn}{\rho K} = \xi$.

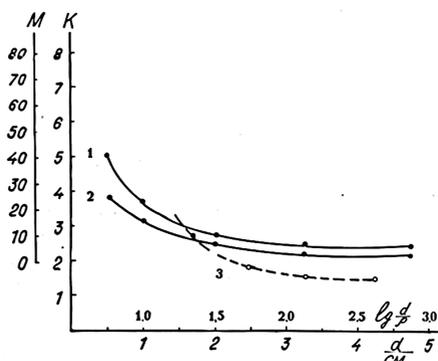


Рис.2. Зависимость усиления электрического поля в области опорного электрода μ от диаметра электрода d и кривые 1- 2, и превышение градиента потенциала у передней кромки электрода К от величины ξ кривая 3. Кривая 1 - соответствует $\rho = 200 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, кривые 2-3 - $\rho = 15,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ градиента потенциала в катоде.

Из полученных зависимостей следует, что с уменьшением диаметра опорного электрода и соотношения усиление электрического поля μ и величина превышения градиента потенциала К возрастают. Аппроксимируя полученные результаты к реальным значениям величины ξ , характерной для дугового разряда в вакууме на медном катоде, получим, что усиление электрического поля в области катодного микрпятна может достигать $\sim 10^2$ раз, а превышение электрического поля на передней кромке пятна по отношению к тыльной - нескольких десятков раз. Таким образом, проведенное экспериментальное моделирование электрических полей при

различных значениях d_n и ρ_k и асимметричном расположении электродов, указывает на то, что преимущественное образование новых микропятен (перемещений) в направлении к точке съема тока с катода, обусловлено возникновением асимметрии. С учетом реальных значений параметров $J_g = 100-200$ А, $\rho_k = 10^{-5}$ Ом.см (для меди) $S = 0,2$ см² согласно выражение (3.1) получим величину тангенциального электрического поля в катоде $E_T = 10^{-2} - 10^{-3}$ В/см. Учитывая, что в области катодного пятна происходит усиление электрического поля в $\sim 10^2$ раз, то можно полагать, его величина непосредственно у основания пятна имеет величину порядка $E_T = 10^{-1}$ В/см. Оценим влияние превышения электрического поля на передней кромке пятна по отношению к тыльной на процесс формирования новых эмиссионных центров. Основными источниками энергии в катодном пятне является ионная бомбардировка и джоулев нагрев. Причем при плотностях тока в катодном пятне менее 10^7 В/см решающую роль играет ионная бомбардировка, а при плотностях тока 10^8 А/см они становятся сравнимы. С ростом плотности тока в пятне, удельного сопротивления электрода, роль джоулевого источника возрастает. При асимметричном расположении точки съема тока с катода относительно места инициирования разряда на передней кромке пятна, как показано ранее, электрическое поле в несколько десятков раз больше по отношению к тыльной. Следовательно, и плотность тока в катоде у передней кромки пятна в несколько десятков раз больше, чем с противоположной стороны. Так как мощность джоулевого источника

$$W_0 = RI^2 = \frac{\pi^2 \rho j^2 d^2}{3\epsilon D}$$

пропорциональна плотности тока $\sim j^2$, то можно считать, что энергия джоулевого источника в условиях асимметричного электрического поля преимущественно выделяется в передних (со стороны точки съема тока с катода) частях пятна. С учетом характерных величин параметров катодного пятна для медного катода [1,2] $J \cong 10^7$ А/см², $d_n \cong (1-2)10^{-4}$ см, $\rho_k = 10^{-5}$ Ом•см, $\phi = 4,4$ эВ получим, что удельная энергия джоулевого источника составляет $E_d \cong 2,5 \times 10^4$ Вт/см², и следовательно, превышение потока испаренных частиц и плотности ионного тока в передних частях пятна соответственно составляют $\Delta F \cong 1,3 \times 10^{22}$ атом/см²с, $\Delta j \cong 2 \times 10^3$ А/см. Таким образом, в передних частях катодного пятна основные процессы, ответственные за существование катодных пятен (испарение, ионизации, эмиссии электронов), протекают несколько интенсивнее, что обуславливает направленное перемещение катодных пятен. Формирование новых эмиссионных центров в присутствии ди-

электрических включений на поверхности катода в основном обусловлено их зарядкой потоками ионов из плазмы катодного пятна и последующим пробоем. Время зарядки диэлектрических включений до критической напряженности, расположенных на одинаковом расстоянии со стороны передней кромки катодного пятна по отношению к тыльной несколько меньше. Поэтому формирование новых катодных пятен у передней кромки пятна в случае асимметрии электрического поля в катоде становится более благоприятным. Этот механизм оказывается доминирующим в быстром хаотическом перемещении катодных пятен. Для катодов, свободных от указанных включений, характерно уменьшение скорости перемещения катодных пятен и формирование новых эмиссионных центров в результате пробоя на микронеровностях катода. Поэтому в основе направленного перемещения катодных пятен в случае асимметричного расположения точки съема тока с катода будет преимущественное формирование пробоев на микроостриях, вследствие превышения напряженности электрического поля у передней крошки катодного пятна. Такое превышение электрического поля в передних частях катодного пятна обусловлено как тангенциальным падением напряжения в электроде, так и большими концентрациями плазмы в передних частях пятна. На основании проведенных экспериментальных исследований перемещения катодных пятен, их моделирования на электролитической ванне можно заключить, что причиной направленного перемещения катодных пятен в направлении тока съема является превышение электрического поля (следовательно и плотности тока) на передней кромке пятна по сравнению с тыльной. Полученные закономерности имеют важное значение для техники управления поведением катодных пятен более простыми способами в различных технологических операциях.

Литература

1. «Effect of the Cathode Spots of a Vacuum Arc on the Properties of the Surface Layer of Structural Materials» V. N. Arustamov, Kh. B. Ashurov, Kh. Kadirov, and Kh. Khudaikulov. Journal of Surface Investigation. X ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2014, Vol. 8, No. 3, pp. 573–580.
2. «Structure and Parameters of Vacuum Arc Cathode Spots» V. N. Arustamov, K. B. Ashurov, Kh. Kadirov, R. B. Nagaybekov, and I. Kh. Khudaykulov Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics, 2014, Vol. 78, No. 6, pp. 558–562

**ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПРИ ОСАЖДЕНИИ ИХ ИЗ ПЛАЗМЫ
ВАКУУМНОГО ДУГОВОГО РАЗРЯДА
THIN FILM FORMATION IN DEPOSITION FROM VACUUM ARC DISCHARGE PLASMA**

В.Н.Арустамов, Х.Б. Ашуров, И. Х. Худайкулов, Б.Р. Кахрамонов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий, АН РУз

Ул. Дурмон йули 33, 100125, Ташкент, Узбекистан; arustamov@aie.uz

V. N. Arustamov, K. B. Ashurov, I. Kh. Khudaykulov, B. R. Kahramonov

Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Academy of Sciences of the Republic of
Uzbekistan, ul. Dormon Iuli 33, Tashkent, 100125

The results of the theoretical studies of the free energy behavior in thin film deposition from low-temperature plasma to identify opportunities for amorphous structures to be produced.

Получение пленок из низкотемпературной плазмы – один из наиболее перспективных методов [1]. В зависимости от скорости осаждаемых частиц и их ионизации этим методом можно формировать пленки различной структуры.

В настоящей работе приводятся результаты теоретического исследования поведения свободной энергии при нанесении тонких пленок из низкотемпературной плазмы для выявления возможности получения аморфных структур. Подобное исследование представляет тем больший интерес, что аморфные металлические пленки из паровой фазы могут зарождаться, как известно, только при температуре жидкого гелия. Особенность конденсации плазмы состоит в том, что на электрически изолированной поверхности существуют избыточные электрические заряды, вносящие при образовании скопления новой фазы соответствующий вклад в свободную энергию скопления. (С целью учета этого вклада воспользуемся известным выражением для свободной энергии системы в условиях, когда скопление нейтрально [2], и добавим к нему значение энергии, связанной с электрическим полем куликовского центра. Выражение для свободной энергии как функции размеров r скопления новой фазы будет иметь вид

$$G = -\frac{2}{3}\pi \frac{RT}{2} \left(\ln \frac{P}{P_H} \right) \left(r^3 - \frac{3}{2}br^2 - \frac{3a}{r} \right), \quad (1)$$

где

$$b = \frac{2\sigma}{\frac{RT}{\Omega} \ln \frac{P}{P_H}}, \quad a = \frac{q^2}{8\pi\epsilon \frac{RT}{\Omega} \ln \frac{P}{P_H}}$$

Ω -томный объем,

σ -поверхностное натяжение скопления,

T -температура,

ε -диэлектрическая постоянная плазмы,

R -универсальная газовая постоянная,

q -заряд скопления, который в определенных условиях можно считать постоянным,

P_n -давление насыщенного пара,

P -давление плазмы.

Предполагается, что поверхность скопления состоит из плоской поверхности раздела металл - диэлектрическая подложка и полусферической границы с плазмой.

Согласно (1), в определенных условиях свободная энергия может достигать экстремальных значений при размерах скоплений, удовлетворяющих уравнению

$$r^4 - br^2 + a = 0. \quad (2)$$

При этом ход свободной энергии существенно зависит от величины параметра

$\lambda = \frac{16^2 a}{3^3 b^4}$. На рис. 1 представлена зависимость изменения свободной энергии от размера скопления новой фазы.

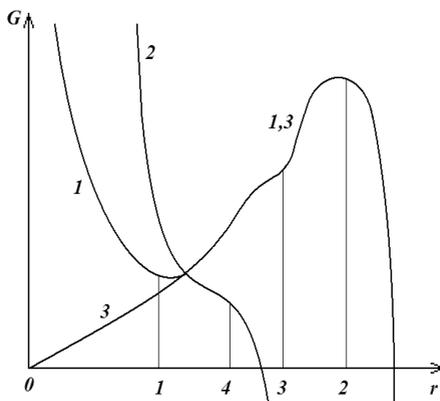


Рис.1 Изменение свободной энергии с ростом размера скопления новой фазы для $0 < \lambda < 1$ (1), $\lambda > 1$ (2), нейтрального скопления (3).

Графическая интерпретация уравнения (2) для случая $\lambda > 1$ приведена в [3]; подобное уравнение для сферических проводящих капель – в [4]. Если условия нанесения пленок таковы, что выполняется соотношение $0 < \lambda < 1$, то на начальной стадии до образования скопления новой фазы размером $r_1 \cong \left(\frac{a}{b}\right)^{1/3}$ кривая отсутствует какой-

либо энергетический порог конденсации. Дальнейший рост пленок идет с преодолением энергетического барьера. При $r_1 \approx b$ свободная энергия достигает максимального значения. Скопление такого размера неустойчиво. При $r_3 \approx \frac{b}{2}$ на кривой $G(r)$ имеется точка перегиба. Рассмотрим теперь условия конденсации, при которых $\lambda > 1$. Ход свободной энергии для этого случая (кривая 2) показывает отсутствие энергетического порога при конденсации, свидетельствующее о разупорядоченности структур таких пленок. При $r_4 \approx a^{1/4}$ на кривой $G(r)$ имеется перегиб. Для сравнения на рисунке приведена $G(r)$ для нейтрального скопления (кривая 3). Изложенные соображения в определенной мере могут быть применены в случае нанесения пленок из плазмы дугового разряда. При этом с достаточной точностью можно считать справедливым соотношение $\ln \frac{P}{P_n} = \ln \frac{N \downarrow}{N \uparrow}$, где $N \downarrow$ и $N \uparrow$ интенсивности потоков осаждаемых и реиспаряемых частиц. Рассмотрим возможный ход свободной энергии для алюминиевых пленок, наносимых на подложку из NaCl в условиях дугового разряда [5]. Условиям эксперимента работы [5] соответствуют следующие значения величин: $N \downarrow = 10^{22}$ атм с, $T = 300$ К. $N \uparrow = 10^{-15}$ атм с получаем с помощью зависимости $N \uparrow = \frac{P_n}{\sqrt{2\pi m kT}}$ [4] и значения $P_n = 10^{-44}$ мм.рт.ст. [6] $\approx 10^{-38}$ н/м², где $m \approx 5 \cdot 10^{-26}$ кг — масса атома алюминия, k — постоянная Больцмана. Для других величин, входящих в λ , примем следующие значения: $\varepsilon = 1$, $\Omega = 10$ см³, $\sigma = 1157$ эрг см² [7], $q = 4,8 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ. В результате вычислений $\lambda \approx 80$. Такому значению X , согласно изложенному, соответствует изменение свободной энергии, изображенное кривой 2 на рисунке, и указывает на отсутствие энергетического барьера при конденсации пленки в условиях эксперимента работы [5]. Электронографическим исследованием алюминиевых пленок в [5] показано, что их структура аморфная.

ЛИТЕРАТУРА

- Осипов К.А. Фольманис Т.Э. Осаждение пленок из низкотемпературной плазмы и ионных пучков. М., 1973.
- Нсйгебауэр К.А. ФТП. 11, 1967, 13.
- Осадин Б.А. Импульсное нанесение пленок. Обзоры по электронной технике, сер. 3. Микроэлектроника, вып. 4 (408). М., 1976.
- Хирс Д., Паунд Г. Испарение и конденсация, перс англ. яз. М., 1966.
- Эстерлис М. Х. [и др.]. ДАН УзССР, 1979. 8.36.
- Несмеянов А. И. Давление пара химических элементов. М., 1961
- Bondi A. «Chem. Rev.», 52, 1953, 417.

**МЕТОДИКА РАССЧЕТА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ РАСПЫЛЕНИЯ
СЛОИСТО-НЕОДНОРОДНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ,
ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ С ПЛАЗМОЙ
DESIGN PROCEDURE OF ENERGY SPECTRA OF PHYSICAL SPUTTERING IN
ENGINEERING MATERIAL INTERACTING WITH PLASMA**

А.А. Барат, Д.Д. Григорян, В.В. Манухин
A.A. Barat, D.D. Grigoryan, V.V. Manukhin

*Кафедра ОФиАС, ФГБОУ ВПО НИУ «МЭИ», 111250, г., ул. Красноказарменная, д. 14,
Москва, Россия, e-mail:BaratAA@mpei.ru;*

Application of invariant embedding method to analysis of physical sputtering in plane-parallel layer provides an opportunity to get simple theoretical solution for back-sputtering spectrum taking into consideration material's interaction with light ions with medium energy. Sputtering yield and sputtering energy spectra for certain materials used in operating plasma generator have been calculated on the basis of given analytic expressions. Theoretical calculations are in good agreement with experimental results and it gives certain conclusions of dominating processes in different engineering materials.

Основной проблемой, стоящей на пути создания ТОКАМАКа-реактора является выбор конструкционных материалов, взаимодействующих с интенсивными потоками частиц и энергии. Развитие разного рода неустойчивостей в плазме приводит к быстрым выбросам больших энергий на стенку (2-20 МДж/м² посредством ионов и 50-500 МДж/м² посредством электронов) данное обстоятельство «уравнивает» высокие требования предъявляемые к материалу дивертора, принимающему высокие потоки энергии в стационарном режиме, и к материалу первой стенки, подверженному выбросу плазменных образований разного рода.

В данной работе исследуется физическое распыление конструкционных материалов – процесс разрушения поверхности твердых тел, под действием внешней или внутренней бомбардировки частицами. Данный механизм разрушения является первостепенным далеко не для всех кандидатных материалов, однако этот механизм является самым универсальным: с одной стороны ему подвержены абсолютно все материалы, а с другой стороны, благодаря нелинейным эффектам, даже незначительное физическое распыление может привести к существенной эрозии поверхности за счет других механизмов. Таким образом, информация о физическом распылении конструкционных материалов легкими ионами важна в широком диапазоне энергий бомбардирующих частиц (от 10 до 10⁵ эВ).

Несмотря на то, что механизмы физического распыления на сегодня установлены, детальное количественное описание переноса частиц и энергии в твердом теле не

теряет актуальности. Существующие теории распыления оказываются работоспособными в относительно узком диапазоне энергий бомбардирующих частиц и соотношений масс ион-мишень, кроме того, распыление конструкционных материалов легкими ионами имеет ряд особенностей, которые недостаточно точно описываются существующими теориями распыления.

В работе представлена методика расчета энергетических спектров распыления конструкционных материалов для случаев нормального и изотропного падения первичных ионов. При этом приближенные аналитические решения получены как для задачи прямого, так и обратного распыления плоскопараллельного слоя, что позволяет обобщить результаты на случай слоистой и слоисто-неоднородной мишени. Расчет энергетических спектров распыления ведется на основе кинетического уравнения Больцмана (КУБ), к

которому применяется комбинация метода инвариантного погружения и метода дискретных потоков [1]. На рис. 1 показано сравнение результатов расчета энергетических спектров прямого распыления слоев вольфрама и бериллия с результатами

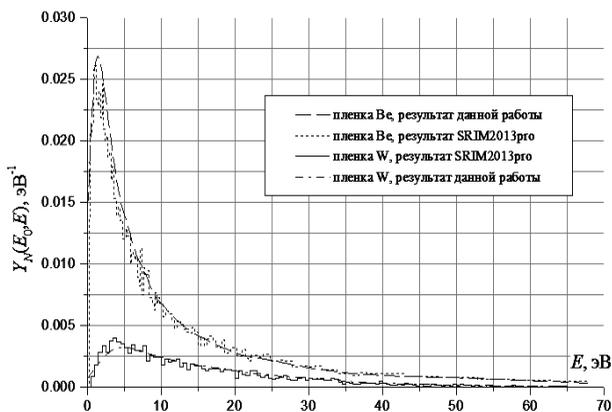


Рис.1 Энергетический спектр распыления пленки $z=5$ нм атомами He, начальная энергия $E_0=1$ кэВ.

моделирования. Хорошее согласие приведенных кривых позволяет перейти к более сложной задаче о распылении слоистой мишени.

В операторном виде выражение для обратного распыления двухслойной мишени можно записать следующим образом:

$$Y_R^{Z_0-Z_1}(x_1 + x_2) = Y_R^{Z_0-Z_1}(x_1) + T^{Z_0-Z_1}(x_1) \otimes R^{Z_0-Z_2}(x_2) \otimes Y_T^{Z_0-Z_1}(x_1) + T^{Z_0-Z_1}(x_1) \otimes Y_R^{Z_0-Z_2}(x_2) \otimes Y_T^{Z_2-Z_1}(x_1) \quad (1)$$

Здесь $Y_R^{Z_i-Z_j}(x)$ и $Y_T^{Z_i-Z_j}(x)$ обозначают функции обратного (прямого) распыления пленки материала Z_j толщиной x атомом Z_i . Аналогичным образом, $R^{Z_i-Z_j}(x)$ и $T^{Z_i-Z_j}(x)$ описывают функции отражения (пропускания) плоскопараллельного слоя данной толщины. Все функции, входящие в (1) в работе находятся единообразно, на основе трехпоточковой модели, примененной совместно с методом инвариантного погружения. Символом \otimes обозначается свертка функций по всем возможным энергиям частиц. Отметим, что в (1) включены три наиболее вероятных процесса, приводящих к обратному распылению двухслойной мишени.

После вычисления потоковых функций распыления мишени моноэнергетическим пучком оказывается возможным перейти к задаче распыления конструкционных материалов плазмой. Информация о свойствах периферийной плазмы в условиях ТОКАМАКА при расчетах заимствовалась из литературы. В качестве примера приведем наиболее простой расчет распыления Ве и W, найденный в предположении и максвелловском

энергетическом
распределении плазмы и
изотропном угловом
распределении. На рис.2
приводится сравнение
результатов расчетов с
данными [2]. Результаты
расчетов позволили
установить критерии
работоспособности
принятой модели
распыления

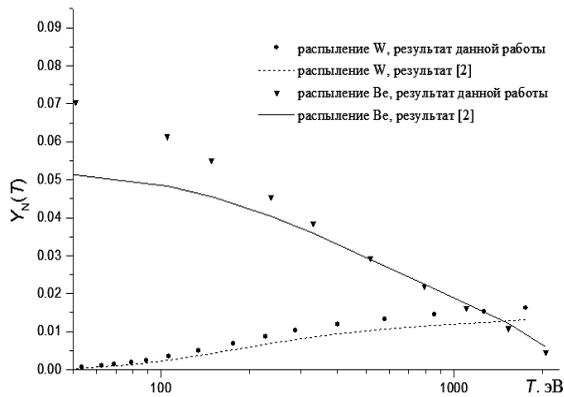


Рис.2 Зависимость полного коэффициента распыления от температуры плазмы.

материалов. В широком диапазоне температур плазмы получено удовлетворительное согласие с результатами моделирования [2].

Литература

1. А.А.Барат, В.В.Манухин, ЖТФ. 79 (2009). 117.
2. Philipps V., Transactions of Fusion Science and Technology. 45 (2004) 237.

**ПОСЛОЙНЫЙ АНАЛИЗ ЗАЩИТНЫХ СЛОЕВ НИТРИДА ТИТАНА НА
ОСНОВЕ СПЕКТРОСКОПИИ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА
DEPTH PROFILING PROTECTIVE COATING TITANIUM NITRIDE BASED ON
GLOW DISCHARGE OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY**

Батраков А.А., Рыженков А.В., Зилова О.С., Качалин Г.В., Бурмистров А.А.,
Лепехов А.П.

Batrakov A.A., Ryzenkov A.V., Zilova O.S., Kachalin G.V., Burmistrov A.A.,
Lepekhov A.P.

*ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский университет «МЭИ», 111250,
Красноказарменная улица, дом 14, г. Москва, Россия, e-mail: BatrakovAA@mpei.ru*

This abstract presents elemental depth profile analysis based on glow discharge optical emission spectrometry for titanium nitride protective coating is created ion-plasma method. Solved the problem required standard samples with a high concentration of nitrogen needed for calibration of the spectrometer glow discharge.

Покрyтия на основе нитрида титана являются одними из наиболее распространенных защитных покрyтий, применяемыми в самых различных отраслях промышленности. Обеспечение качества наносимого покрyтия требует к онтроля послойного элементного состава покрyтия.

Использование спектроскопии тлеющего разряда позволяет обеспечить оперативный контроль элементного состава покрyтий. Основные преимущества предлагаемого метода – отсутствие необходимости предварительной пробоподготовки и малое время самого анализа, обусловленное внешним закреплением образца, использованием неглубокого вакуума и высокой скоростью распыления [1,2]. При этом стандартный метод позволяет проводить анализ состава покрyтия с высоким разрешением по глубине при наличии плоского кратера, для обеспечения которого необходим подбор параметров режима измерения, определяющих процесс распыления материала образца.

Спектрометр тлеющего разряда GD Profiler-2 (Horiba Jobin Yvon) позволяет проводить измерения в двух режимах: при постоянной мощности и в импульсном режиме (режиме радиочастотного разряда). Основными параметрами, влияющими на форму кратера, являются давление аргона в лампе Гримма и мощность источника. В импульсном режиме на мощность будут влиять также длительность и частота импульсов. В качестве основного для анализа образцов с покрyтиями на основе нитрида титана был выбран режим постоянной мощности, для которого проводилось

исследование влияния давления аргона и мощности источника на форму кратера. Давление 650 Па и мощность 40 Вт обеспечили наилучшее сочетание величин кривизны дна кратера, его шероховатости и интенсивности сигнала от азота.

Спектроскопия тлеющего разряда относится к методам, требующим для количественного анализа предварительной калибровки по стандартным образцам. Для получения надежных и достоверных результатов анализа необходимо проведение калибровки, охватывающей весь интервал возможных массовых долей элемента в анализируемых образцах. В настоящий момент серийно выпускаются только стандартные образцы с содержанием азота, не превышающим 2%, в связи с чем, при применении спектроскопии тлеющего разряда для послойного анализа защитных слоев нитрида титана встает вопрос об изготовлении и аттестации образцов с более высоким содержанием азота.

Для калибровки спектрометра тлеющего разряда по азоту могут использоваться образцы покрытий на основе нитрида титана с различным содержанием азота. Нанесение таких покрытий для калибровки спектрометра GD Profiler-2 проводилось на полированных стальных подложках в вакуумной установке для формирования ионно-плазменных покрытий «Гефест», оснащенной разбалансированными магнетронами, позволяющей варьировать содержание азота за счет изменения расхода реакционного газа.

Для аттестации содержания элементов в изготовленных образцах покрытий проводились сначала предварительные прожиги на спектрометре тлеющего разряда GD Profiler-2 (Рис. 1.).

После чего с использованием механического профилометра Dektak 150 определялась глубина и форма кратера и проводились предварительные измерения состава и толщины покрытия на поперечных шлифах с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan MIRA 3 LMU с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Inca Energy 350 с детектором X-MAX 50. Электронно-оптическое изображение поперечного шлифа образца с покрытием на основе TiN представлено на рисунке 2.

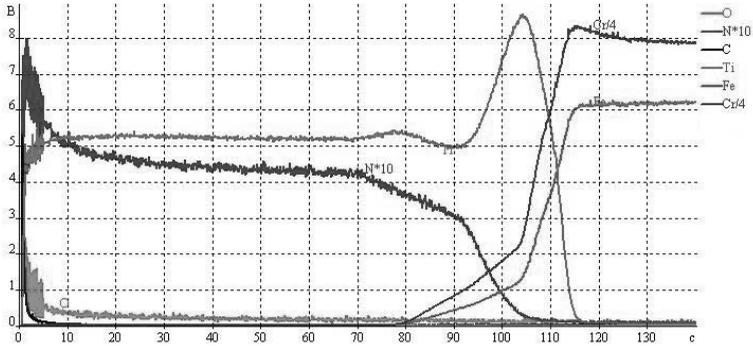


Рисунок 1 – Послойный профиль сигналов с ФЭУ при прожиге образца с покрытием на основе TiN на спектрометре тлеющего разряда GD Profiler-2

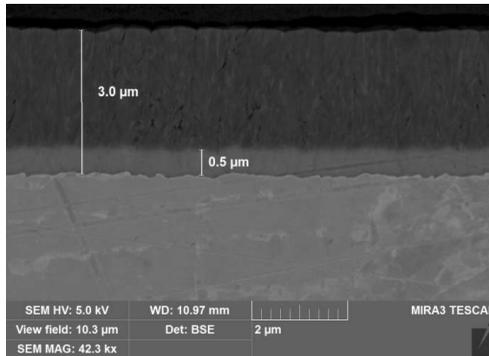


Рисунок 2 – Электронно-оптическое изображение поперечного шлифа образца с покрытием на основе TiN

Затем элементный состав покрытия анализировался и уточнялся методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием Модуля электронно-ионной спектроскопии на базе платформы Нанофаб 25 (НТ-МДТ). Энергетическое разрешение используемого в модуле спектрометра электронов SPECS Phoibos 225 по линии $Ag\ 3d_{5/2}$ составляло 0,78 эВ, для монохроматического рентгеновского излучения $Mg\ K_{\alpha}$. Перед получением рентгеновских фотоэлектронных спектров применялась очистка поверхности с помощью пучка ионов Ag^{+} диаметром 0,7 мм с разверткой 2,8×4,0 мм и энергией 1 кэВ, падающих под углом 50° к нормали поверхности образца. Анализ спектров от образцов с покрытием на основе TiN выполнялся в программе CasaXPS [3] с использованием метода вычитания фона под

пиками рентгеновских фотоэлектронов по алгоритму Shirley [4]. Результаты анализа методом РФЭС образцов с покрытием на основе TiN представлены на рисунке 3.

Полученные данные элементного состава покрытий на основе нитрида титана методом РФЭС позволяют выполнить калибровку спектрометра тлеющего разряда. Калибровка позволит более точно проводить определение содержания азота до 20% по массе, благодаря использованию при калибровке покрытий на основе нитрида титана с содержанием азота от 9% до 20%.

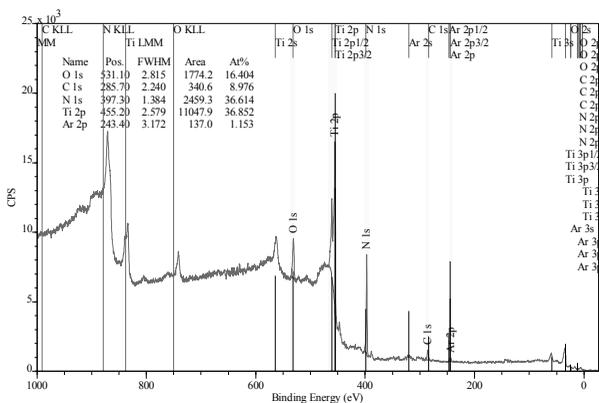


Рисунок 3 – Спектр рентгеновских фотоэлектронов от образца с покрытием на основе TiN и обработка в программе CasaXPS

Выводы. В работе предложена методика послойного элементного анализа ионно-плазменных покрытий TiN на основе спектроскопии тлеющего разряда. Была решена основная проблема, затрудняющая использование спектроскопии тлеющего разряда при анализе нитридов, – отсутствие стандартных образцов с содержанием азота более 2%.

1. Григорович К.В., Яйцева Е.В. Спектрометры тлеющего разряда — новое перспективное направление в приборостроении // Аналитика и контроль. – 2002. - Т.6. - №2. - С.143-150.
2. Спрыгин Г.С. Особенности количественного послойного анализа тонких покрытий на спектрометрах тлеющего разряда // Перспективные материалы. – 2010. – С.242-246.
3. <http://www.casaxps.com/>
4. D.A. Shirley, Phys. Rev. B 5, 4709-4714 (1972).

**ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ
ПЛЕНОК
PLASMA-CHEMICAL SURFACE TREATMENT OF POLYMERIC FILMS**

Н.Н.Божко, В.П.Столяров, Ф.А.Доронин, В.Г.Назаров
N.N.Bozhko, V.P. Stolyarov, F.A.Doronin, V.G.Nazarov

МГУП имени Ивана Федорова, 127550, ул. Прянишникова, 2А, г. Москва, Россия

E-mail: fedordoronin@gmail.com

В настоящее время для упаковывания продуктов все чаще используется так называемая интерактивная упаковка, которая способна менять свои свойства при внешнем воздействии и управлять, таким образом, составом среды внутри контейнера [1, 2]. Для реализации этой цели используются различные полимерные пленочные материалы. Однако полимерные материалы, как правило, характеризуются низкими значениями поверхностной энергии, плохо смачиваются водой и полярными растворителями, плохо склеиваются, имеют низкую адгезию к красителям, напыляемым на них слоям металлов, что ухудшает их технологические и эксплуатационные свойства. Одним из наиболее перспективных методов модификации поверхности полимеров является воздействие на неё низкотемпературной плазмы, которое позволяет изменять поверхностные свойства материалов в значительных пределах и значительно расширять области их использования [3, 4]. В настоящей работе и зучали влияние плазмохимической обработки на поверхностные характеристики полимерных плёнок различной химической природы. Использовали полимерные пленки полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), полипропилена (ПП), поливинилхлорида (ПВХ), полиэтилентерефталата (ПЭТФ), а также фторсодержащих полимеров Ф -26 и Ф -4МБ. Несмотря на то , что ПВХ, ПЭТФ и Ф -26 являются слабополярными полимерами, предполагалось, что их поверхностные характеристики могут изменяться в результате плазменной обработки с получением качественных отгисков при печати, улучшением свариваемости при ламинировании.

Экспериментальные результаты (краевой угол смачивания по воде Θ_v и этиленгликолю $\Theta_{эг}$, поверхностная энергия γ , ее полярная γ^p_s и дисперсионная γ^D_s составляющие), полученные в результате обработки вышеперечисленных полимерных материалов в плазме тлеющего разряда при постоянном электрическом напряжении, токе разряда 60 мА, времени обработки 180 с при остаточном давлении воздуха 20 ± 10 Па, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики поверхностных свойств различных полимерных плёночных материалов после их обработки в плазме тлеющего разряда

№ п/п	Материал	Вид пленки	$\Theta_w/\Theta_{эпг},$ °	$\gamma_s^D/\gamma_s^P,$ мН/м	$\gamma,$ мН/м
1	ПЭНП	Исходная	89,5/65,5	21,3/4,5	25,8
		Обработанная	43,6/25,1	8,3/47,7	56,0
2	ПП	Исходная	85,4/68,2	12,6/10,1	22,7
		Обработанная	57,6/46	6,4/38,1	44,5
3	ПЭТФ	Исходная	72,4/52,5	14,8/17,0	31,8
		Обработанная	37,2/21,6	6,0/57,2	63,1
4	ПВХ	Исходная	68,8/47,1	16,0/18,7	34,7
		Обработанная	47,0/24,2	11,1/40,9	52,0
5	Ф-26	Исходная	83,0/70,6	7,7/15,3	23,0
		Обработанная	47,0/33,0	6,8/47,2	54,00
6	Ф-4МБ	Исходная	93,9/75,7	13,6/5,5	19,1
		Обработанная	84,0/70,8	8,5/13,9	22,4

Для всех использованных полимерных материалов наблюдается увеличение поверхностной энергии. Возрастание поверхностной энергии полимеров объясняется увеличением её полярной составляющей, обусловленное формированием на поверхности пленок кислородсодержащих групп, о чем свидетельствует появление в ИК-спектрах в режиме МНПВО для пленок ПЭНП, ПП и Ф-26 полосы поглощения в области 1600-1780 см^{-1} . Наименее подверженным воздействию плазмы из исследованных полимерных материалов оказался Ф -4МБ (политетрафторэтилен), являющийся химически стойким материалом.

Фотографирование поверхности, выполненное на растровом электронном микроскопе Stereoscan-360 фирмы Cambridge Instrument с 10000-кратным увеличением, свидетельствует, что плазмохимическая поверхностная модификация сопровождается существенным изменением морфологии поверхностного слоя. В качестве иллюстрации

на рисунке 1 показан вид исходной поверхности ПЭНП (А) и после её плазмохимической обработки в воздушной плазме в течение 3 мин при токе 60 мА (Б).

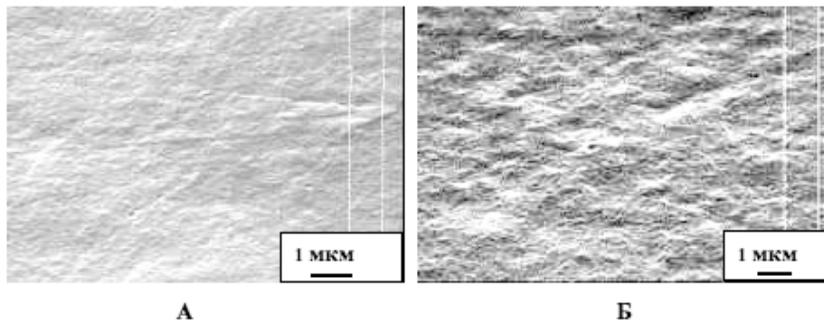


Рисунок 3. Фотографии поверхности исходной (А) и обработанной в воздушной плазме тлеющего разряда пленок ПЭНП (Б).

Наблюдаемые при плазмохимической обработке морфологические изменения, очевидно, связаны с поверхностной деструкцией полимера, которая, судя по отсутствию фиксируемого на аналитических весах изменения массы образца, носит исключительно поверхностный характер. Деструкция в поверхностном слое полиэтилена затрагивает, по-видимому, прежде всего аморфные участки, что и приводит к более рельефному отражению его кристаллической фазы. Этот процесс сопровождается окислением поверхностного слоя полимеров в содержащей кислород воздушной плазме, что и приводит к образованию полярных кислородсодержащих групп и гидрофилизации поверхности.

С целью значительного улучшения барьерных свойств плёночного ПЭНП изготавливали комбинированный двуслойный плёночный материал, состоящий из полиэтиленовой пленки и слоя поливинилового спирта, обладающий высокими по сравнению с ПЭНП барьерными свойствами. Материал получали поливом 5 % водного раствора ПВС (марка 25/140, ММ ~ 80 тыс.) на поверхность пленки ПЭНП, предварительно активированной в плазме тлеющего разряда. Полученные двуслойные образцы монолитны, не имеют внешних дефектов в виде неровностей или расслоений. Экспериментальные данные, показывающие существенное

снижение диффузионной проницаемости двуслойных образцов для трёх неполярных органических жидкостей, представлены в таблице 2.

Таблица 2. Величины диффузионного потока органических жидкостей через исходный ПЭНП и дублированный материал ПЭНП-ПВС. Толщина ПЭНП – 140 мкм, толщина слоя ПВС – 7 ± 2 мкм. Диффундирующая органическая жидкость контактирует с ПЭНП. Температура 22 ± 2^0 С.

Диффундирующее вещество	Величина диффузионного потока вещества через полимерный материал, $\text{г/см}^2 \text{с}$		Отношение J_0 / J
	Исходный ПЭНП J_0	Дублированный материал (ПЭНП-ПВС) J	
Н – гексан	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-9}$	~390
Четырёххлористый углерод	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	~1550
Толуол	$2,45 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$	~800

Таким образом, по результатам проведенных исследований с полимерами различной химической природы можно рекомендовать использование плазмохимической обработки для повышения энергетических характеристик поверхностей этих материалов.

[1] Principles and Applications of Modified Atmosphere Packaging of Foods /Edited by B.A. Blakistone, London, 1998.

[2] Технология упаковочного производства / Т. И. Аксенова, В. В. Ананьев, Н. М. Дворецкая и др.; Под ред. Г. Розанцева. – М.: Колос, 2002. – 184 с.

[3] Zajickova L, Bursikovar V, Perina V, Mackovar A, Subedi D, Janca J. //Surf. Coat Technol. 2001. V. 44. P. 142.

[4] Bursikovar V, Navrtil V, Zajircikova L, Janca J. // Mater Sci Eng. A. 2002. V. 32. P. 251.

MODELING OF THE EFFECT OF FIELD ELECTRON EMISSION FROM THE CATHODE WITH A THIN DIELECTRIC FILM ON THE TOWNSEND DISCHARGE IGNITION VOLTAGE IN ARGON–MERCURY MIXTURE

G.G. Bondarenko¹, V.I. Kristya², M.R. Fisher²

¹National Research University Higher School of Economics (HSE), Moscow, Russia

²Bauman Moscow State Technical University, Kaluga Branch, Kaluga, Russia
e-mail: kristya@bmstu-kaluga.ru

An important characteristic of gas discharge devices, such as arc illuminating lamps, is their ignition voltage U_i equal to the minimum voltage between the electrodes, ensuring the gas breakdown in the inter-electrode gap and initiation of the low-current (Townsend) discharge, which can then transit into glow and arc discharges [1,2].

The ignition voltage is determined by the processes of electron emission from the cathode and ionization of the background gas atoms by electrons in the discharge volume. They are characterized by the cathode effective secondary electron emission yield γ_{eff} equal to the average number of emitted electrons per incident ion, and the ionization coefficient α equal to the average number of gas atom ionizations per electron per unit length, respectively.

In many types of lamps, the argon–mercury mixture is used with the given argon density n_{Ar} and the mercury vapor density n_{Hg} dependent on the temperature T . When current flows in it, ionization of mercury atoms in collisions with argon metastable excited atoms occurs (the Penning reaction) in addition to the direct ionization of atoms of both gases by electrons [1,3]. This results in an increase of the gas ionization coefficient and a decrease of the discharge ignition voltage in comparison with that in pure argon [4,5]. But when the temperature T is decreased, a significant reduction of the mercury density and, consequently, the ionization coefficient takes place. This is followed by an increase of the discharge ignition voltage, which complicates lamp turning on. Such reduction of the ionization coefficient can be compensated by an increase of the cathode effective secondary electron emission yield γ_{eff} , that can be achieved by formation of a thin insulating oxide film on its surface. When the current flows in the inter-electrode gap, positive charges are accumulated on the film, generating the electric field in it, sufficient for the field electron emission from the electrode metal substrate [6–8]. Emitted electrons are accelerated by the field in the film in the direction of its outer surface and, reaching it, neutralize the positive surface charges, so that the discharge stationary mode is established. A fraction of electrons overcomes the potential barrier at the film boundary and goes out into the discharge volume, increasing γ_{eff} and

decreasing U_f . But investigations of the effect of this factor on the low-current discharge characteristics and, in particular, on its ignition voltage were not fulfilled yet.

In this work, a model of the low-current discharge in argon–mercury mixture in the presence of a thin dielectric film on the cathode surface is formulated, and the influence of the film on the discharge ignition voltage at different mixture temperatures is estimated.

Let there is a thin insulating film of thickness H_f on the cathode surface. Under cathode bombardment by ions accelerated in discharge, which current density is j_i , electron emission from its surface occurs with the current density $j_{ei} = \gamma_i j_i$, where γ_i is the cathode ion-induced secondary electron emission yield. As a result, the positive charges are accumulated on the film surface, generating the electric field of strength E_f in it. When E_f reaches value of the order of 10^9 V/m, the field electron emission from the metal substrate into the film starts with the current density determined by the Fowler–Nordheim formula [9]:

$$j_f = \left(a E_f^2 / \varphi_c \right) \exp \left(-b \varphi_b^{3/2} v(y) / E_f \right), \quad (1)$$

where $a = 1.54 \cdot 10^{-6}$ A·eV·V⁻², $b = 6.83 \cdot 10^9$ V·eV^{-3/2}·m⁻¹, $v^2(y) = 0.95 - y^2$, $y = cE^{1/2}/\varphi_b$, $c = 3.79 \cdot 10^{-5}$ eV·V^{-1/2}·m^{1/2}, $\varphi_b = \varphi_m - \chi_d$ is the potential barrier height at the substrate–film boundary, φ_m is the substrate work function, χ_d is the film material electron affinity.

Emitted electrons, when they reach the film boundary, neutralize the surface charges on it, and a certain fraction δ_f of them goes out of the film, creating an additional electron current with the current density $j_{ef} = \delta_f j_f$. Therefore, the electron current density from the cathode surface is equal to $j_e = j_{ei} + j_{ef} = \gamma_{eff} j_i$, where $\gamma_{eff} = \gamma_i + \delta_f \gamma_f$, $\gamma_f = j_{ef} / j_i$, and the total discharge current density is:

$$j = j_i + j_e = \left(1 + \gamma_{eff} \right) j_i. \quad (2)$$

Therefore, the electric field strength E_f in the film can be found from the relationship $j = j_f$ [5].

The condition of low-current discharge maintaining in the flat inter-electrode gap of length d has the form [1]:

$$\int_0^d \alpha(z, E) dz = \ln \left(1 + 1 / \gamma_{eff} \right), \quad (3)$$

where $E = U_d/d$, U_d is the voltage drop across the discharge gap, $\alpha(z, U_d/d)$ is distribution of the ionization coefficient along it, which can be obtained using the electron velocity distribution function calculated by the Monte Carlo method [3,5].

The discharge current density can be found from equation

$$U_d + E_f H_f + RjS = U_0, \quad (4)$$

where $E_f H_f$ is the voltage drop across the film, S is the cathode surface area occupied by the discharge, U_0 is the applied external voltage, R is the ballast resistor, which value is chosen such as to ensure sufficiently low discharge current density [1].

Equations (1)–(4) form a system for the discharge characteristics, and the ignition voltage U_i is equal to the sum of the voltage drops across the discharge gap and the film, i.e. $U_i = U_d + E_f H_f$.

Calculations have been performed for the discharges in pure argon and in argon–mercury mixture in cases of the aluminum cathode with a monolayer of aluminum oxide on its surface (i. e. in the absence of the oxide film) and the aluminum cathode with the aluminum oxide film of thickness $H_f = 10$ nm. The following parameter values have been used:

$$n_{Ar} = 6.58 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}, \quad \delta_f = 10^{-2} E_f H_f, \quad \varphi_m = 4.25 \text{ eV}, \quad \chi_d = 1.0 \text{ eV}, \quad U_0 = 220 \text{ V}, \quad \gamma_i = 0.05.$$

In Fig. 1, the found distributions of the ionization coefficient α along the discharge gap in argon–mercury mixture at $d = 1.5 \cdot 10^{-3}$ m for two temperature values are presented. It follows from it that α equilibrium value is reached at a certain distance from the cathode and is decreased significantly with the temperature due to a reduction of the contribution of the Penning ionization in it caused by a decrease of the mercury density.

The obtained dependences of the discharge ignition voltage on the gap length (Paschen curves) for several discharge conditions are shown in Fig. 2, where $n = n_{Ar} + n_{Hg}$. It can be seen that curve 1 corresponding to the discharge in pure argon with the cathode having no oxide film is in an agreement with experimental U_i values [10, 11] indicated by symbols ■ and ●. For the discharge in argon–mercury mixture with the cathode having no oxide film, the temperature reduction from +20 C (curve 2) to –10 C (curve 3) results in a substantial increase of the ignition voltage, which at –10 C is almost the same as in pure argon. But under the existence

of the oxide film on the cathode at -10 C (curve 4) U_t is reduced significantly due to an increase of the cathode effective secondary electron emission yield γ_{eff} .

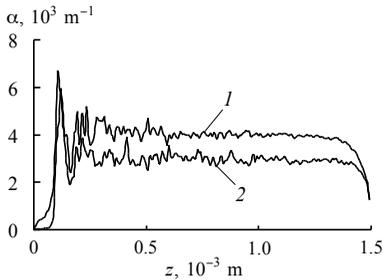


Fig. 1. Distribution of argon-mercury mixture ionization coefficient along the discharge gap for $T = +20\text{ C}$ (1) and $T = -10\text{ C}$ (2)

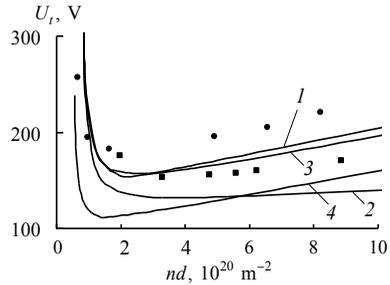


Fig. 2. Paschen curves for different discharge conditions

Thus, the proposed model allows to estimate the influence of the field electron emission from the cathode with a thin dielectric film on the low-current discharge ignition voltage in the argon-mercury gas mixture with the temperature-dependent composition.

This work was performed in frameworks of the program “Organization of scientific researches” of the Russian Federation Ministry of Education and Science in the BMSTU and was supported financially by the Russian Foundation for Basic Researches and the Kaluga Region Government (Project no. 14-42-03057).

Support from the Basic Research Program of the National Research University Higher School of Economics is also gratefully acknowledged.

1. Y.P. Raizer, Gas discharge physics, Berlin: Springer, 1991.
2. G.G. Lister, J.E. Lawler, W.P. Lapatovich, V.A. Godyak, Rev. Mod. Phys. 76 (2004) 541.
3. G.G. Bondarenko, M.R. Fisher, V.I. Kristya, J. Phys. CS 406 (2012) 012031.
4. B. Lay, R.S. Moss, S. Rauf, M.J. Kushner, Plasma Sources Sci. Tech. 12 (2003) 8.
5. V.I. Kristya, M.R. Fisher, Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 76 (2012) 600.
6. K.S. Moon, J. Lee, K-W. Whang, J. Appl. Phys. 86 (1999) 4049.
7. S.N. Stamenković, V.Lj. Marković, S.R. Gocić, A.P. Jovanović, Vacuum 89 (2013) 62.
8. V.I. Kristya, Y.N. Tun, Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 78 (2014) 549.
9. R.G. Forbes, J. Vac. Sci. Tech. B. 17 (1999) 534.
10. H. Jacobs, A.P. LaRocque, J. Appl. Phys. 18 (1947) 199.
11. M.A. Hassouba, F.F. Elakshar, A.A. Garamoon, Fizika A 11 (2002) 81.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЦИРКОНИИ И ЦИРКОНИЕВОМ
СПЛАВЕ Э110, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ПЛАЗМЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ В
ЭЛЕКТРОЛИТАХ
THE STUDY OF PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION COATINGS ON Zr AND Zr-
1% Nb ALLOY

А.М. Борисов^{1,2}, А.В. Виноградов², В.Г. Востриков², Б.Л. Крит², В.Б. Людин²,
М.Н. Полянский³, С.В. Савушкина³, Н.В. Ткаченко²
A.M. Borisov^{1,2}, V.G. Vostrikov¹, A.V. Vinogradov², B.L. Krit², V.B. Lydin²,
M.N. Polyansky³, S.V. Savushkina³, N.V. Tkachenko¹

¹ Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия. E-mail: anatoly_borisov@mail.ru

² МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э.
Циолковского», Москва, Россия

³ Государственный научный центр Российской Федерации Федеральное
государственное унитарное предприятие «Исследовательский центр имени М.В.
Келдыша», Москва, Россия

The coatings with thickness more than 100 μm were formed on Zr-1% Nb alloy and technical pure Zr by plasma electrolytic oxidation (PEO) in silicate-hypophosphite electrolyte. It was found that the PEO coatings thickness on Zr-1% Nb alloy is about 30% more than that on zirconium. The barrier layer for Zr-1% Nb alloy is not regular and has metallic inclusions. The thermal conductivity of PEO coatings is several times less than the one of reference sample of yttria-stabilized zirconia.

Плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) циркония и его сплавов для получения покрытий является предметом многих исследований, например, для биосовместимых имплантатов из циркония [1], защиты от коррозии ТВЭЛов [2-4], для создания теплозащитных покрытий [5,6]. ПЭО проводят как для чистого циркония, так и для его различных сплавов с ниобием, оловом и др. Вместе с тем, влияние легирующих элементов на процесс ПЭО остается неясным. В этой связи настоящая работа посвящена сравнительным исследованиям структуры и свойств ПЭО-покрытий на чистом цирконии и сплаве Э110 (Zr-1% Nb).

ПЭО-покрытия формировали на образцах диаметром 30 мм и толщиной 2 мм из циркония (чистота 99,9%) и сплава Э110. Также как и в работах [5,6] ПЭО проводили в течение 100 мин. в силикатно-гипофосфитном электролите состава 9 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ и 5 г/л $\text{Na}(\text{PH}_2\text{O}_2)$ в режиме асимметричного тока. Морфологию и состав поверхностного слоя покрытий изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 600 с системой рентгеновского микроанализа TRIDENT XM4. Рентгеноструктурный анализ проводили при комнатной температуре в $\text{Cu K}\alpha 1,2$ излучении с использованием рентгеновского дифрактометра Empyrean PANalytical. Распределение элементного состава по глубине исследовали методом спектроскопии

ядерного обратного рассеяния протонов (ЯОР) на пучке протонов энергии 7,5 МэВ циклотрона НИИЯФ МГУ [7]. Тепловые испытания и оценку теплопроводности проводили с помощью плазмотрона по методике [5]. Тепловой поток на образец составлял $\sim 10^7$ Вт/м².

На рис. 1 приведены зависимости среднеквадратических значений напряжений U на электрохимической ячейке ПЭО на начальном этапе обработки циркония и сплава Э110. Видно, что для сплава напряжение U выходит на квазистационарный уровень около 240 В, свидетельствующий об образовании плотного барьерного оксидного слоя, в течение первых 10 секунд процесса. Для циркония этот рост в 3-4 раза медленнее. Таким образом, процесс ПЭО для сплава начинается раньше. Это может быть одной из причин того, что толщина покрытий на цирконии, об разующихся при 100 мин обработки, измеренная вихретоковым методом, на 30% меньше, чем на сплаве Э110. Можно также предположить, что ускорение процесса ПЭО обусловлено легированием циркония ниобием.

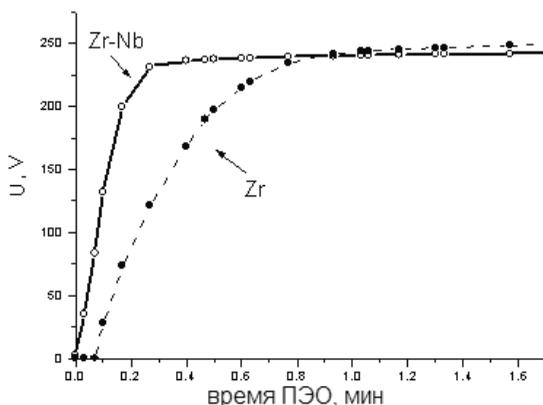


Рис. 1. Среднеквадратические напряжения на начальном этапе ПЭО циркония и Zr-1% Nb сплава

Структура поверхности идентична для ПЭО-покрытий на Zr и на сплаве, неоднородна и характеризуется кратерными участками диоксида циркония и областями, обогащенными кремнием и кислородом (рис. 2, а). Для кратерных областей характерна субмикронная зернистая структура (рис. 2, б). Вместе с тем, исследование поперечного среза показало существенное отличие в структуре барьерного слоя покрытий на Zr и сплаве Э110. Для сплава барьерный слой неравномерный и имеет металлические включения, а для циркония - однородный и плотный. Можно предположить, что эта разница вызвана наличием β -Nb фазы, ПЭО которой отличается

от α -Zr.

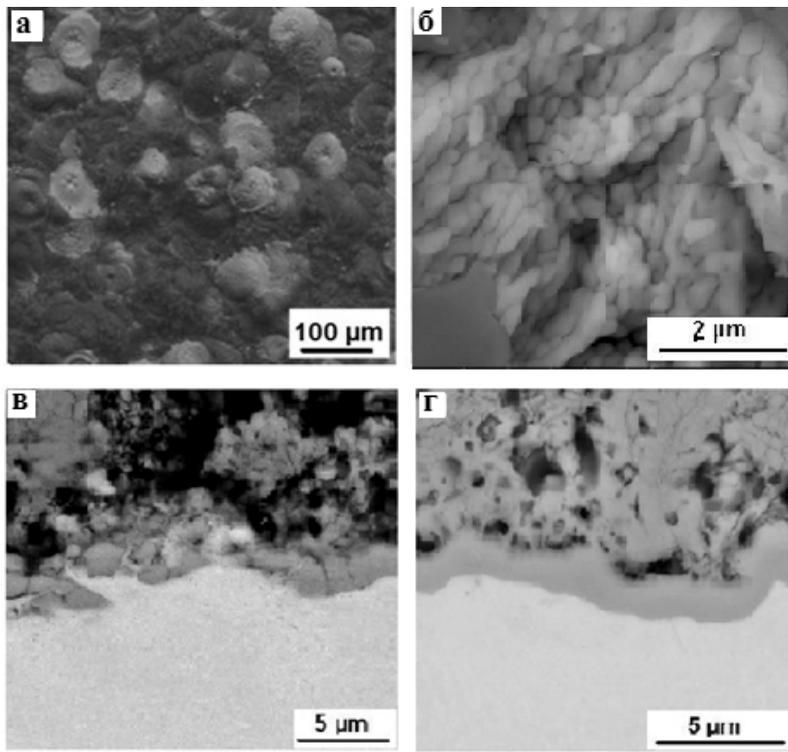


Рис. 2. Структура поверхности ПЭО-покрытия на цирконии (а), зернистая структура поперечного сечения ПЭО покрытия (б), барьерные слои ПЭО-покрытия сплава Э110 (в) и Zr г).

Спектры ЯОР протонов энергии 7.4 МэВ для покрытий ПЭО на Zr и сплаве Э110, приведены на рис. 3. При анализе спектров ЯОР толщина определяется без учета пористости (массовая толщина). Оксидный слой на сплаве Э110 толще, чем на Zr. Оксид кремния присутствует в верхнем слое толщиной около 4 мкм. Внутренний слой покрытия почти полностью состоит из диоксида циркония. Таким образом, присутствие ниобия в сплаве Э110 приводит (при прочих равных условиях) к увеличению как массовой, так и геометрической толщин ПЭО покрытий.

Рентгеноструктурный анализ показал в покрытиях моноклинную, тетрагональную и кубическую фазы с о значительным преобладанием моноклинной модификации. Оксид кремния в верхнем слое покрытия находится, по-видимому, в

аморфном состоянии, соответствующие дифракционные пики обнаружены не были.

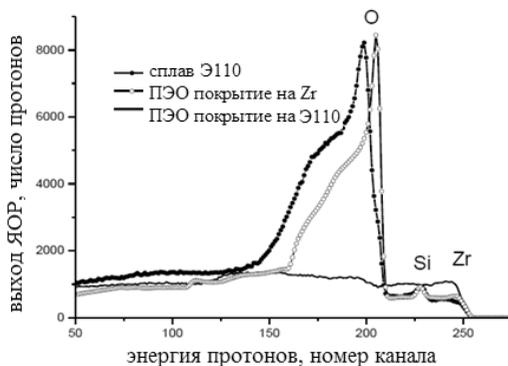


Рис. 3. Спектры ЯОР протонов энергии 7.4 МэВ ПЭО-покрытий для сплава Э110 (Zr-1%Nb) и покрытий на Zr и сплаве при продолжительности ПЭО 100 мин.

Оценка теплопроводности ПЭО-покрытий на сплаве Э110 в процессе тепловых испытаний с использованием плазмотрона показала значение ~ 0.2 Вт/м·К при температуре на поверхности 1600 К. Данные близки к теплопроводности ПЭО покрытий на цирконии, оценку которых проводили в работе [5] для ПЭО покрытий на цирконии ($0.14 \div 0.48$ Вт/м·К при толщинах покрытий $60 \div 230$ мкм и температурах 1000 - 1700 К). Теплопроводность ПЭО-покрытия в несколько раз меньше, чем у образцов спеченного диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. В случае ПЭО-покрытий низкую теплопроводность можно объяснить наличием пор и мелкозернистой структуры с большим количеством границ.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-08-12038/13 офи_м.

- [1] M. Sandhyarani, N. Rameshbabu, K. Venkateswarlu, D. Sreekanth, Ch. Subrahmanyam, *Journal of Alloys and Compounds* 553 (2013) 324.
- [2] Y. Chen, X. Nie, D.O. Northwood, *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 1774.
- [3] E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, G.E. Thompson, P. Wang, P. Wood, *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 2142.
- [4] А.М. Борисов, В.Г. Востриков, С.В. Иванова, В.С. Куликаускас, Л.Н. Лесневский, М.А. Ляховещкий, Е.А. Романовский, Н.В. Ткаченко, В.Н. Тюрин, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2013. №5. С.42.
- [5] А.М. Борисов, В.Г. Востриков, Е.А. Романовский, Н.В. Ткаченко, А.В. Виноградов, В.Л. Крит, С.В. Савушкина, М.Н. Полианский, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* 7 (2013) 366.
- [6] А.М. Борисов, С.В. Савушкина, А.В. Виноградов, Н.В. Ткаченко, В.Г. Востриков, Е.А. Романовский, М.Н. Полианский, А.А. Ашмарин, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* 8 (2014) 338.

[7] O.V. Bespalova, A.M. Borisov, V.G. Vostrikov, E.A. Romanovsky, M.V. Serkov, *Physics of Nuclei* 72 (2009) 1664.

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЫ В ФОКУСЕ ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ЩЕЛОЧНЫХ ФТОРИДОВ

INFLUENCE OF PLASMA IN FEMTOSECOND LASER PULSES FOCUS ON THE MORPHOLOGY OF NEAR-SURFACE LAYER OF ALKALI FLUORIDES

Л. И. Брюквина¹, С. В. Липко²

L.I. Bryukvina¹, S.V. Lipko²

¹*Институт лазерной физики СО РАН (Иркутский филиал), ул. Лермонтова 130А, Иркутск, 664033, Россия, baikal@ilph.irk.ru*

²*Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, ул. Фаворского 1А, Иркутск, 664033, Россия*

¹*Institute of Laser Physics SB RAS (Irkutsk Branch), st. Lermontova 130a, Irkutsk, 664033, Russia, baikal@ilph.irk.ru*

²*Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, st. Favorskogo 1A, Irkutsk, 664033, Russia*

High radiation intensity of a femtosecond laser beam in LiF and NaF crystals leads to formation of electronic plasma with a density close to the critical. In such plasma concentrated in a near-surface layer in the area of self-focusing and geometrical focus, electrons continue to absorb light energy and transfer it to a crystal. Temperature increase, melting and shift of material, generation of a shock wave, breaks and cracks occurs as a result.

Облучение прозрачных кристаллических материалов фемтосекундными лазерными импульсами имеет широкий исследовательский интерес и использование в области создания различных микро- и нано-структур, таких как оптические носители информации, объемы арт-искусства, оптические волноводы, дифракционные решетки и др. [1-3].

Различные структурные изменения могут быть инициированы в кристалле фемтосекундными лазерными импульсами. Высокая лазерная интенсивность в фокальном объеме вызывает нелинейное поглощение лазерной энергии кристаллом через многофотонную ионизацию, ионизацию туннелирования и лавинную ионизацию. Вследствие этих процессов в зоне проводимости кристалла увеличивается плотность нелинейно возбужденных электронов. Электроны зоны проводимости образуют плазму, которая влияет на структурные изменения в кристалле.

Фемтосекундными лазерными импульсами с энергией 0,5 мДж, длительностью 30 фс, частотой повторения 1 кГц были наведены каналы с центрами окраски в кристаллах LiF и NaF с использованием линзы с фокусным расстоянием 30 см.

Критическая мощность самофокусировки определяется как $P_{cr} = 3.77\lambda^2 / 8\pi n_0 n_2$, где λ – длина волны лазерного излучения, n_0 – показатель преломления LiF (~1.39), n_2 – нелинейный показатель преломления второго порядка (~ $0.67 \cdot 10^{-20}$ м²/Вт). В нашем случае она равна ~ 10 МВт. При условиях, изложенных выше, пиковая мощность в импульсе ~ $1.7 \cdot 10^4$ МВт. Значит, в нашем эксперименте $P/P_{cr} \sim 1000$ раз. На рис. 1 изображены каналы и разрушения, произведенные в приповерхностном слое в области фокуса.

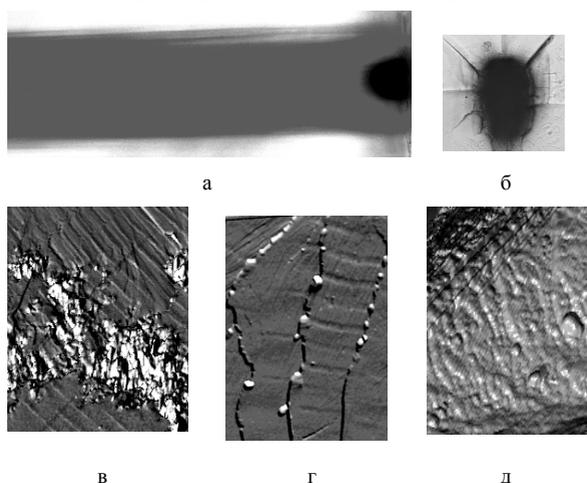


Рис. 1. а - канал длиной 1 см, шириной 200 мкм, наведенный фемтосекундными лазерными импульсами в NaF (темное пятно справа – область самофокусировки, совпадающая с геометрическим фокусом); б – поперечное сечение канала в NaF (геометрический фокус на поверхности кристалла); в, г – разрушения в фокальной области, произведенные фемтосекундными лазерными импульсами в кристалле LiF; в, д – области расплавления в кристалле LiF (время облучения 60 с)

Рис. 1б демонстрирует поперечное сечение фемтосекундного канала в NaF с расколами преимущественно в $\langle 110 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ направлениях от фотовозбужденной области, рис. 1 в, д демонстрирует области расплавления. Плавление прозрачного материала связано с высокой интенсивностью света в приповерхностной области (темное пятно рис. 1а), кото-

является областью самофокусировки и начала множественной филаментации фемтосекундного лазерного излучения. На рис.2 представлены разрушения, производимые в области фокуса фемтосекундного лазерного излучения.

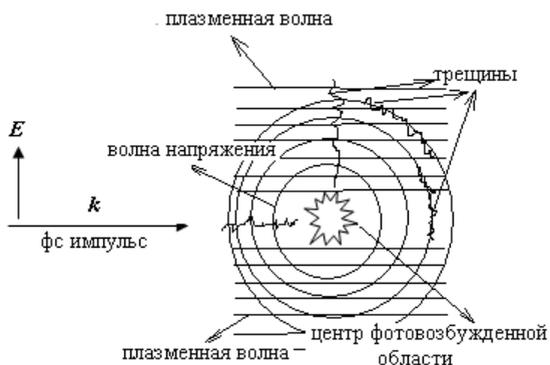


Рис.4. Схематическое изображение распространения модифицирующих кристаллическую решетку фторида лития волн в приповерхностной области (области само-фокусировки и геометрического фокуса), вызванных фемтосекундными лазерными импульсами.

Световая интенсивность пучка больше 10^{14} Вт/см², что приводит к образованию электронной плазмы с плотностью, близкой к критической. В такой плазме электроны продолжают поглощать световую энергию и передают ее кристаллу. В результате происходит повышение температуры, расплавление и смещение материала, развитие генерации волны давления, разломы, трещины, химическое реструктурирование.

В направлении <100> происходит раскол по плоскостям спайности, в направлении <110> могут формироваться дислокации [4], по местам которых происходит раскол. Также вследствие генерации волны давления в направлении от фото-возбужденной области происходит образование трещин, из которых выталкивается материал кристалла (рис.1 г).

На рис. 1 в, г просматривается нано-решетка, полосы которой перпендикулярны вектору E фемтосекундного лазерного излучения. Мы предполагаем, что резонанное взаимодействие входящей световой волны и электронной плазменной волны объясняет образование нано-решетки.

1. L. I. Bryukvina, E. V. Pestyakov, A. V. Kirpichnikov, E. F. Martynovich // Optics Communications, 2014, V. 330, P. 56–60.
2. L. I. Bryukvina, S. V. Lipko, A. V. Kuznetsov, and E. F. Martynovich / Inorganic Materials, 2014, V. 50, No. 6, P. 625–630.
3. Л.И. Брюквина, А.В. Кузнецов, Е.Ф. Мартынович / Оптический носитель информации // патент РФ на полезную модель №136225, 27.12.2013.
4. M. Sakakura, T. Tochio, M. Eida, Y. Shimotsuma et. al. Optics Express, 2011, V. 19, No. 18, p. 17780-17789.

NUMERICAL INVESTIGATION OF SILICON SURFACE POLYMERIZATION IN CF_4/H_2 PLASMA

A.G. Gorobchuk

*Laboratory of Analysis and Optimization of Nonlinear Systems, Institute of Computational Technologies SB RAS, Av. Lavrentiev 6, Novosibirsk, 630090, Russia,
Novosibirsk State University, Pirogova Str. 2, Novosibirsk, 630090, Russia
alg@eml.ru*

The processing of thin films by fluorine atoms in plasma-chemical reactors is widely used in microelectronic device production. The active particles are formed in the RF-discharge zone by the dissociation of gas molecules containing such atoms. Usually they are pure gases CF_4 , SF_6 or binary gas mixtures with O_2 , H_2 and etc. Due to the complex multichannel nature of fluorine formation the probable mechanisms of gas-phase chemical reactions in glow discharge are insufficient investigated. Surface phenomena at the RF-electrodes and wafer surface are even less understood. The defining set of chemical reactions in plasma is usually chosen using the experimental results. The concentrations of active particles strongly depend on the choice of chemical kinetic model and the electron density distribution in RF-discharge. To provide a good optimization of the etching process is quite essential to compare the probable kinetic models of fluorine formation in such chemical systems. Some results obtained for chemical kinetic model of silicon etching in CF_4/O_2 glow discharge plasma have shown that to obtain adequate results it is necessary to use a detail plasma-chemical kinetics with precise description of heat and mass transfer [1].

In the paper one of probable mechanisms of gas-phase chemical reactions in CF_4/H_2 mixture and their influence on the etching process are studied. The calculations were carried with using 2D mathematical model of plasma-chemical etching reactor [2] in which a special attention gives to the multicomponent chemical kinetics of gas-phase reactions. In CF_4/H_2 mixture the basic set of chemical reactions corresponding to reactions in pure CF_4 was derived. Further the chemical reaction set was added by possible reactions of CF_4 with H_2 . Consequently the chemical kinetic model contains 28 gas-phase reactions of dissociation and recombination processes, which include F, CF_2 , CF_3 , CF_4 , C_2F_6 , F_2 , H, H_2 , HF, CHF_3 , CH_2F_2 [3]. The chemical kinetics of heterogeneous reactions was presented by processes of adsorption of CF_2 , CF_3 at wafer surface. The distribution of concentration for each component was calculated from the system of equations of convective-diffusion transfer. The right part of this system includes the base set of crucial gas-phase reactions which define a complex interconnection between the particle generation rates. The source term carries in to equations

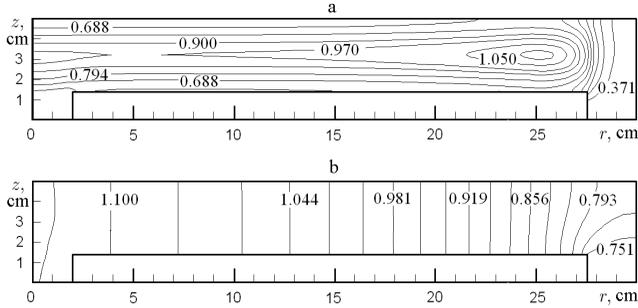


Fig. 1. The distributions of fluorine (a) $C_F \times 10^{10}$ Mol/cm³ and hydrofluorine (b) $C_{HF} \times 10^8$ Mol/cm³ concentrations in the radial flow reactor. Processing regime: $p = 0.5$ torr, $Q = 200$ cm³/min, 25 % fraction of H₂ in CF₄/H₂.

the power nonlinearity concerning particle concentrations. Moreover the spatial distribution of initial electron density in discharge plasma defines the generation rates of active particles [4]. It was assumed that the electron density distribution corresponded to a diffusion-controlled approach. In the parametric calculations the simplified model of radio frequency discharge between two plane electrodes was used. The solution of problem was carried out by the numerical method using iterative finite difference splitting-up schemes with stabilizing correction.

The effect of multicomponent plasma kinetics was studied on example of radial flow plasma-chemical etching reactor [2]. The pressure in etching chamber of reactor was equal to $p = 0.5$ torr. The calculations have been done for several values of gas flow rate under normal conditions $Q = 100, 200, 400$ cm³/min. The temperature of reactor walls and wafer were $T_w = T_s = 300$ K. The average electron density was assumed $\bar{n}_e = 6 \times 10^9$ cm⁻³. The hydrogen percentage fraction in CF₄/H₂ feed gas mixture varied in the range 0-90 %.

The distributions of concentrations F and HF are shown on Fig.1,a, and Fig.1,b correspondingly at 25 % fraction H₂ in CF₄/H₂. The main part of fluorine atoms obtained from the dissociation of tetrafluoromethane are consumed in the reactions with hydrogen atoms to form an abundant component HF. As a result the fluorine concentration monotonous decreases along the flow direction whereas the concentration HF rises and reaches a maximum at the outlet of reactor.

With increase of H₂ percentage in the feed gas mixture over the range 0-40 % the fraction of silicon wafer occupied by radicals CF₂ rises proportionally with the concentration of H₂ (see Fig. 2) and reaches the value 0.98797 at 40 % H₂. The fraction of silicon surface

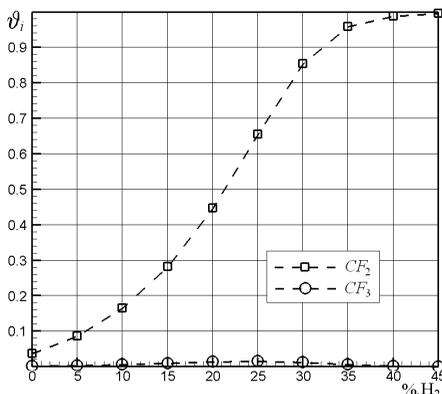


Fig. 2. The fractions of silicon surface covered by adsorbed radicals CF_2 and CF_3 versus inlet H_2 addition in CF_4/H_2 mixture.

covered by radicals CF_3 not exceeds the value 0.01563, which is reached at 25 % H_2 and in further calculations may not take into account. Starting with 40 % addition H_2 the all silicon surface becomes passive because of intensive adsorption of radicals CF_2 , CF_3 . On the contrary in CF_4/O_2 system the fractions of CF_2 , CF_3 beginning from 5 % O_2 are less than 0.01 because of general depletion of gas mixture by fluorine-containing radicals CF_x intensively interacting with atomic oxygen.

The CF_4/H_2 system is characterized by lower fluorine concentration and higher coverage of silicon surface by CF_2 , CF_3 compared to the CF_4/O_2 system. The most substantial components after CF_4 are HF and CF_2 which reach a maxima at 50 % addition of H_2 . The most part of fluorine goes on formation of component HF . With increase of H_2 percentage in the feed gas mixture the fraction of silicon wafer occupied by radicals CF_2 rapidly rises and at 40 % H_2 comes to 99 %. The fraction of silicon wafer covered by CF_3 not exceeds 1.5 % in all range of parameters. The addition of H_2 in the limits up to 35 % allows to completely stop the etching process and is an effective factor to control the processing regime.

This research was supported by the Russian Fund of Basic Research (grant No.14-01-00274) and RFOSS (grant No.5006.2014.9).

1. Yu.N.Grigoryev, A.G.Gorobchuk, Numerical Simulation of Plasma-Chemical Processing Semiconductors. Micro Electronic and Mechanical Systems. Kenichi Takahata (Ed.). InTech, 2009.
2. Yu.N.Grigoryev, A.G.Gorobchuk, Russian Microelectronics. 36 (2007) 321.
3. Yu.N.Grigoryev, A.G.Gorobchuk, Journal of Surface Investigation. 9 (2015) 184.
4. Yu.N.Grigor'ev, A.G.Gorobchuk, Russian Microelectronics. 43 (2014) 34.

**ЭЛЕКТРОННОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АТОМАМИ ИЗ
ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ ПРИ НАЛИЧИИ УФ ИЗЛУЧЕНИЯ
ELECTRONIC EXCITATION OF A SURFACE BY ATOMS OF THE HYDROGEN
PLASMA IN THE PRESENCE OF UV RADIATION**

Д.В. Гранкин¹, А.И. Бажин², В.П. Гранкин¹,
D.V. Grankin¹, A.I. Bazhin², V.P. Grankin¹

¹*Кафедра информатики, Приазовский государственный технический университет, 87500, ул. Университетская, 7, Мариуполь, Украина, e-mail: victor.grankin@gmail.com;*

²*Научный физико-технологический центр, Харьковский национальный университет, 61000, пл. Свободы, 4, Харьков, Украина*

The law, which describes the probability of the electron excitation of a crystal by the energy of chemical reaction on the surface, has been discovered. It has been found that the yield of electronic excitations does not depend on the reaction rate, but depends on the energy of electronic transition in the crystal. It has been determined that the probability of electron excitation per act of heterogeneous recombination of H atoms increases exponentially as the energy of electronic transition in the solid decreases. It has been determined that the probability of electron excitation per act of heterogeneous recombination of H atoms increases exponentially with the decrease of energy of electronic transition in the solid.

Захват атомных частиц из плазмы поверхностью и их химическое взаимодействие на ней сопровождается в ряде случаев значительным энерговыделением. В экзотермической реакции рекомбинации с участием легких атомов H, масса которых сильно отличается от массы кристаллообразующих частиц, выделяющаяся энергия оказывается в течение достаточно длительного времени ($\tau_v \gg 10^{-13}$ с) сосредоточенной на колебаниях вновь образующейся связи молекулы H_2^* . Стабилизация молекул промежуточных веществ и продукта реакции, в общем случае, обусловлена энергообменом между реагирующими частицами и поверхностью. Поэтому необходимо рассмотрение процессов релаксации этих молекул и их влияние на скорость реакции. Процессы диссипации химической энергии до недавнего времени интерпретировались как равновесные, что подразумевает адиабатический энергообмен с поверхностью и нагрев кристалла. Реализуется фононный канал аккомодации энергии реакции. Однако недавние исследования показывают, что диссипация химической энергии может также происходить путем прямого возбуждения электронной подсистемы твердого тела, т.е. термодинамическим неадиабатическим образом.

О существовании электронного канала аккомодации энергии рекомбинации H-атомов из плазмы на полупроводниках и диэлектриках свидетельствует явление

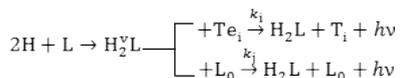
гетерогенной хемилюминесценции (ГХЛ) и хемоэмиссии заряженных частиц с поверхности [1]. Релаксация колебательно-возбужденных молекул происходит в этом случае при участии сильносвязанных электронов кристалла, расположенных в заполненных энергетических зонах. Вместе с тем, результаты по влиянию аккомодации энергии реакции по электронному каналу на процессы диссипации энергии и катализ химических реакций на твердых телах в основном и электронно-возбужденном состоянии в литературе практически не обсуждаются. Нет данных о вероятности аккомодации энергии реакции по электронному каналу от энергии электронного перехода. Рассматриваемая проблема имеет весьма общее значение, так как процессы диссипации энергии играют важную роль в гетерогенных процессах (катализ, эпитаксия полупроводников, конденсация, плазменное травление и др.).

Цель работы : исследование электронных процессов , возникающих под действием химической реакции рекомбинации H-атомов из плазмы, в облученных и необлученных УФ -светом образцах с разной глубиной электронных ловушек и определение вероятности аккомодации энергии реакции по электронному каналу от энергии электронного перехода.

В качестве исследуемой системы нами брались запасающие светосумму кристаллофосфоры ($ZnS; ZnS,CdS-Ag$), которые возбуждаются атомарным водородом. При рекомбинации атомов H на поверхности выделяется большая энергия $q > 4$ эВ на элементарный акт реакции, что превышает ширину запрещенной зоны $ZnS; ZnS,CdS-Ag$ (3,7 эВ и 3,0 эВ, соответственно), и приводит к возбуждению ГХЛ. Исследуемый кристаллофосфор $ZnS,CdS-Ag$ имеет ловушки с глубиной залегания под дном зоны проводимости (С-зоны) $E_1 = 0,2$ и $E_2 = 0,6$ эВ, а ZnS с $E_3 = 1,1$ эВ. Возбуждение стационарной ФЛ и ГХЛ $ZnS, CdS-Ag; ZnS$ происходит по механизму Классенса-Шена [5], поэтому для возбуждения ГХЛ необходима генерация электронно-дырочных ($e - h$) пар в образце энергией реакции за счет перехода электрона из валентной V в С-зону. После облучения кристаллофосфоров УФ светом, воздействие атомами H приводит также к забросу электронов в С-зону с уровня ловушек [2]. Таким образом, в исследуемой системе для генерации электронов в С-зону им сообщается энергия в широком интервале значений $E_1 \geq 0,2$ эВ, $E_2 \geq 0,6$ эВ, $E_3 \geq 1,1$ эВ, $E_4 \geq 3,0$ эВ, $E_5 \geq 3,7$ эВ. Каждый заброс электрона в С-зону и его последующая рекомбинация с дыркой на центре свечения приводит к возбуждению кванта люминесценции. Оптические методы обладают высокой чувствительностью, поэтому позволяют фиксировать каждый акт возбуждения электрона энергией реакции.

Эксперименты выполнены на высоковакуумной установке, аналогичной описанной в [3]. Воздействие Н-атомами, получаемыми с помощью ВЧ разряда или пиролизного источника, приводит к возбуждению ГХЛ, которая регистрируется ФЭУ. Измерение люминесценции производится при постоянной фиксированной температуре, либо в режиме линейного нагрева образца в интервале 80-600 К со скоростью $1 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$.

Для выяснения вклада в эффект аккомодации энергии реакции по электронному каналу ловушек разной глубины проведен следующий эксперимент. Образец ZnS,CdS-Ag предварительно облучается УФ -светом при $T=80 \text{ K}$, а затем производится воздействие атомами Н. Реакция приводит к возбуждению ГХЛ, интенсивностью $I_1 = I_1 (\Sigma_1 + \Sigma_2)$, которая определяется невысвеченной светосуммой: Σ_1 и Σ_2 , обусловленной электронами на ловушках глубиной 0,2 эВ и 0,6 эВ, соответственно. После того, как при повышении температуры образца мелкие ловушки глубиной 0,2 эВ полностью высвечены ($\Sigma_1=0$) воздействие атомами Н приводит к возбуждению ГХЛ интенсивностью $I_2 = I_2 (\Sigma_2)$. Интенсивность I_3 ГХЛ невозбужденного УФ -светом ZnS,CdS-Ag ($\Sigma_1=\Sigma_2=0$) обусловлена генерацией e-h пар в кристалле. В опыте получены следующие значения величин в относительных единицах: $I_1 = 650$; $I_2 = 63$; $I_3 = 1,1$; $\Sigma_1 = 1,1 \cdot 10^{11}$; $\Sigma_2 = 8 \cdot 10^{10}$. Величины Σ_1 и Σ_2 определялись по площади под кривой интенсивности термолюминесценции соответствующего пика. Для образца ZnS получены следующие значения I: с не высвеченной ловушкой ($E_3 = 1,1 \text{ эВ}$) — $I_4 = 600$; с высвеченной ловушкой — $I_5 = 1 \cdot 10^{-2}$. Высвеченная светосумма для образца ZnS $\Sigma_3 = 1 \cdot 10^{12}$. Видно, что I_1 образца ZnS,CdS-Ag с запасенной светосуммой почти на 3 порядка превышает I_3 образца с высвеченной светосуммой. Это значит, что вероятность заброса электрона за счет энергии реакции из V в C-зону почти на 3 порядка величины меньше для ZnS,CdS-Ag (на 5 порядков для ZnS) вероятности довозбуждения электрона на ловушке. Для ZnS,CdS-Ag и ZnS реализуется следующий механизм возбуждения ГХЛ:



Здесь k_i — константа скорости релаксации H_2^vL по электронному каналу с участием электронов на ловушке, k_j — в V-зоне, L_0 — символ регулярного атома решетки (центра адсорбции) на поверхности, Te_i — заполненная, T_i — незаполненная ловушка глубиной E_i .

Введем обозначения: $[\text{H}_2^v\text{L}] \rightarrow \text{N}_2^v$, $[\text{Te}_i] \rightarrow \text{n}_i$, $[\text{L}_0] \rightarrow \text{N}_0$. В соответствии с моделью I образца ZnS,CdS-Ag с двумя типами ловушек равна:

$I = k_1 n_1 N_2^v + k_2 n_2 N_2^v + k_3 N_0 N_2^v = I_1(\Sigma_1) + I_2(\Sigma_2) + I_3(N_0)$. Аналогично для ZnS, где один тип ловушек: $I_4(\Sigma_4) = k_4 n_4 N_2^v$; $I_5(N_0) = k_5 N_0 N_2^v$. В соответствии с этими выражениями и результатами опыта отношение констант k_i равно: $k_1 : k_2 : k_3 : k_4 : k_5 = 5,9 \cdot 10^8 : 7,9 \cdot 10^7 : 1,1 \cdot 10^2 : 6 \cdot 10^7 : 1$. Величина k_i растет с уменьшением E по экспоненциальному закону: $k_i = k(E) = k_0 \exp(-E/\theta_{\text{char}})$ и при $E_1 = 0,2$ эВ почти на 9 порядков выше, чем при $E_5 = 3,7$ эВ. Здесь θ_{char} - характеристическая энергия реакции. Предположим, что электронные переходы под действием реакции описываются законом Аррениуса $k(E) = k_0 \exp(-E/kT)$. Тогда $\theta_{\text{char}} = kT_{\text{char}}$, где T_{char} характеристическая температура реакции. Из эксперимента $\theta_{\text{char}} = 0,173$ эВ, отсюда $T_{\text{char}} \approx 2010$ К. С другой стороны, максимальный нагрев образцов за счет реакции не превышает $0,1$ К, т. е. на 4 порядка меньше. Это свидетельствует о том, что обнаруженный эффект принципиально неравновесный и обусловлен аккомодацией энергии реакции по электронному каналу.

Таким образом, найденный закон, описывающий вероятность электронного возбуждения кристалла энергией химической реакции от энергии электронного перехода, может дать ключ к описанию электронных процессов на поверхности при протекании плазмохимических реакций. Увеличение скорости аккомодации по электронному каналу энергии реакции рекомбинации атомов Н на несколько порядков величины при УФ -возбуждении показывает, что при наличии ионизирующего возбуждения широкозонного кристалла с системой мелких электронных ловушек, электрон на ловушке может выступать в качестве элементарного катализатора реакции, приводящего к релаксации N_2^v , вследствие экспоненциальной зависимости $k(E)$, и таким образом электронный канал аккомодации энергии реакции может влиять на скорость плазмохимической реакции.

1. В.В. Стыров, Ю.И. Тюрин, Неравновесные хемозффекты на поверхности твердых тел, Москва: Энергоатомиздат, 2003.
2. В.П. Гранкин, С.А. Волошук, Д.В. Гранкин, Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования. 6 (2010) 92.
3. В.П. Гранкин, В.Ю. Шаламов, Журн. прикл. спектр. 66 (1999) 809.

**ПЛАЗМЕННЫЕ МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НА ЦИРКОНИИ, ПРЕПЯТСТВУЮЩИХ ПРОНИКНОВЕНИЮ ВОДОРОДА
PLASMA METHODS OF FORMATION OF SURFACE LAYERS ON ZIRCONIUM FOR MITIGATION OF HYDROGEN PENETRATION**

А.Е. Евсин, Л.Б. Беграмбеков, А.А. Гордеев
A.E. Evsin, L.B. Begrambekov, A.A. Gordeev

*Кафедра «Физика Плазмы», НИЯУ МИФИ, Каширское шоссе 31, Москва, Россия,
e-mail:evsin@plasma.mephi.ru*

The results of steam tests ($T=400^{\circ}\text{C}$, $p=1$ bar) of two methods of protection of zirconium against hydrogenation – plasma irradiation and deposition of yttrium coatings – are discussed. Amount of hydrogen in irradiated sample after 2500 h of exposure to overheated steam was 5 times less than the corresponding value for unirradiated one. Amount of hydrogen in the sample with yttrium coating was almost constant during 4000 h of exposure.

Компоненты активных зон легководных ядерных реакторов, изготовленные из циркониевых сплавов, в процессе работы реактора подвергаются коррозии и поглощают водород, что приводит к водородному охрупчиванию этих деталей и их последующей деградации [1]. Данные процессы ограничивают ресурс существующих на настоящий момент реакторов, а также препятствуют повышению мощности реакторов нового поколения и увеличению выгорания топлива [2].

В настоящее время активно разрабатываются плазменные методы защиты циркониевых сплавов от коррозии и наводороживания, заключающиеся в модификации поверхности сплава и нанесении на нее защитных покрытий. В этом ряду можно упомянуть микродуговое оксидирование, электронно-пучковое, ионно-пучковое и плазменное облучение поверхности сплавов, ионно-плазменное осаждение защитных покрытий. Вышеупомянутые методы в различной степени замедляют коррозию и наводороживание сплавов, однако вместе с тем, путь к окончательному решению проблемы по-прежнему не найден.

В настоящей работе исследовалось влияние облучения циркониевого сплава Э110 (Zr-1%Nb) низкоэнергетическими ионами аргонокислородной газоразрядной плазмы и ионно-плазменного осаждения иттриевых покрытий на характер коррозии и наводороживания сплава при испытаниях в перегретом водяном паре.

Исследуемые образцы имели размеры $\sim 7 \times 7 \times 1$ мм и представляли собой сегменты трубки, изготовленной из сплава Э110 (Zr-1%Nb), предварительно промытые в ультразвуковой спиртовой ванне.

Оба обсуждаемых метода реализовывались в аргоновом разряде с накалимым катодом. Облучение образцов ионами аргонокислородной плазмы происходило при следующих параметрах. Давление плазмообразующей смеси газов $P_{pl}=1.3 \times 10^{-1}$ Па (Ar – 90%, O₂ – 10%). Энергия облучающих ионов $E_i=250$ эВ, плотность потока ионов на образец $j_i=7.5 \times 10^{15}$ см⁻²с⁻¹, доза облучения $\Phi=9 \times 10^{18}$ см⁻², температура образца $T \approx 270$ °С, толщина оксидного слоя на цирконии после облучения 8-10 нм.

Иттриевые покрытия осаждались в аргоновой плазме при следующих параметрах. Энергия ионов, облучающих поверхность формирующегося покрытия во время осаждения, не превышала 20 эВ. Температура образца в процессе осаждения покрытия составляла $T \approx 250$ °С, толщина покрытия ~0.5 мкм.

Испытания серий необработанных образцов, образцов облученных плазмой, и образцов с иттриевыми покрытиями проводились в пароводяной среде при температуре 400 °С и давлении 1 атм. В перегретый пар изначально помещались одновременно по 11-15 образцов каждой серии, которые затем извлекались через различные интервалы времени, так что максимальное время выдержки составляло 4000 ч. Толщина оксида оценивалась по изменению массы образцов. Количество водорода в прошедших испытания образцах определялось методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС) на установке «МИКМА» [3]. Скорость линейного нагрева образца составляла 5 К/с. При анализе использовались результаты измерений сигналов молекул H₂ и H₂O. Десорбция других молекул, содержащих водород, была незначительной.

Результаты испытаний показали (рис. 1), что количество водорода в образцах, облученных аргонокислородной плазмой, и в необлученных образцах увеличивается со временем выдержки в паре. Однако к 2500 ч выдержки в паре количество водорода в образцах, облученных плазмой, приблизительно в 5 раз меньше, чем в необлученных образцах. В то же время, весовые измерения показали, что толщина оксида превышает 2 мкм как для облученных, так и для необлученных образцов уже к 500 ч выдержки. Следовательно, плазменная обработка поверхностного слоя не влияет на скорость коррозии циркония в паре, а замедление наводороживания вызвано уменьшением коэффициента диффузии водорода в модифицированном плазмой слое.

Известно, что ионное облучение может приводить к изменению структурно-фазового состава приповерхностной области, в том числе, к уменьшению размеров зерна, даже при малом числе смещений на атом (<1 fra). С другой стороны, в работе [4] было показано, что транспорт водорода сквозь оксидную пленку в цирконий осуществляется преимущественно по границам зерен. Таким образом, можно

предположить, что замедление транспорта водорода в модифицированном слое могло быть обусловлено увеличением общей протяженности границ зерен в данном слое, вызванном уменьшением размеров зерен.

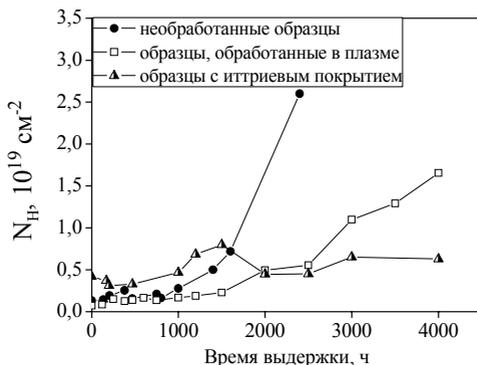


Рис. 1. Термодесорбция атомов водорода из образцов сплава Э110 в зависимости от времени выдержки в перегретом паре при $T=400^{\circ}\text{C}$ и $p=1$ атм.

Защитные свойства иттриевых покрытий по отношению к коррозии циркония основываются на том, что свободная энергия образования оксида иттрия больше, чем соответствующая величина для оксида циркония, и в связи с этим транспорт кислорода из оксида иттрия в оксид циркония термодинамически невыгоден. Оценки, основанные на результатах весовых измерений, косвенно подтверждают замедление оксидирования циркониевых образцов, покрытых иттрием, по сравнению с образцами без покрытий.

Количество водорода в образцах с иттриевыми покрытиями сразу после осаждения составляло $0,4 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$ атомов, что в 2-3 раза превышало количество водорода в образцах других серий на момент их помещения в пароводяную среду (рис. 1). Однако в процессе испытаний в перегретом паре заметного увеличения количества водорода в образцах с иттриевыми покрытиями не наблюдалось вплоть до 4000 ч выдержки. Отсутствие заметного поглощения водорода, по-видимому, обусловлено более низким коэффициентом диффузии водорода в оксиде иттрия по сравнению с оксидом циркония.

1. B.Cox, J.Nucl.Mat. 170 (1990) 1.
2. C.Sun, R.Hui, W.Qu, S.Yick, Corros.Sci. 51 (2009) 2508.
3. A.Airapetov, L.Begrambekov, S.Bremond, D.Douai, A.Kuzmin, Ya.Sadovskiy, P.Shigin, S.Vergasov, J.Nucl.Mat. 415 (2011) S1042.
4. G.Sundell, M.Thuvander, A.K.Yatim, H.Nordin, H.-O.Andren, Corros.Sci. 90 (2015) 1.

**РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ В УСЛОВИЯХ ПОЛНОГО
ВНЕШНЕГО ОТРАЖЕНИЯ ПРИ ИОНОПУЧКОВОМ ВОЗБУЖДЕНИИ
TOTAL X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS IN CONDITIONS OF ION BEAM
EXCITATION**

В.К. Егоров¹, Е.В. Егоров¹, М.С. Афанасьев²

V.K. Egorov¹, E.V. Egorov¹, M.S. Afanas'ev²

¹ИПТМ РАН, 142432, г. Черноголовка, Россия, E-mail: Egorov@iptm.ru

²ИРЭ РАН, Фрязино, Россия

The work presents short discussion of TXRF and PIXE methods peculiarities. Taking into account of these peculiarities we realized experimental scheme for TXRF spectrometry at ion beam excitation on base of the planar X-ray waveguide-resonator application.

Рентгенофлуоресцентный анализ материалов в условиях полного внешнего отражения потока возбуждающей рентгеновской радиации на исследуемой поверхности (РФА ПВО) в настоящее время имеет статус наиболее эффективного метода элементного анализа материальных объектов, основанного на регистрации и расшифровке спектров выхода рентгеновской флуоресценции [1]. Важнейшей особенностью метода является его реализация в условиях полного внешнего отражения потока возбуждения, что обеспечивает выход вторичной характеристической рентгенофлуоресценции из поверхностного слоя изучаемого объекта толщиной 3-5 нанометров. Возбуждение столь тонкого слоя материала приводит, с одной стороны, к резкому уменьшению в спектре выхода рентгенофлуоресценции вклада фоновой составляющей, а с другой стороны, к практически полному подавлению взаимного влияния элементов, составляющих возбуждаемый слой. Таким образом, применение метода РФА ПВО позволяет на 1.5-2 порядка снизить пределы обнаружения примесей в материалах в сравнении с данными, полученными в стандартных условиях измерений [2] и исключить из рассмотрения матричные эффекты. В то же время, РФА ПВО спектрометрия в условиях возбуждения выхода вторичной рентгенофлуоресценции потоками рентгеновского или гамма излучения и пучками электронов, как и стандартная РФА спектрометрия, характеризуется определенными трудностями при диагностике легких элементов, для которых характерна низкоэнергетическая

характеристическая рентгенофлуоресценция. Этот факт хорошо иллюстрируется рисунком 1, который, например, показывает, что сечение возбуждения флуоресценции линий $YK\alpha$ и $AlK\alpha$ потоком излучения $MoK\alpha$ отличается приблизительно на четыре порядка. Трудности рентгенофлуоресцентной диагностики легких элементов могут быть в значительной степени компенсированы дополнительным применением метода рентгенофлуоресцентного анализа в условиях ионопучкового возбуждения [3]. Механизм ионопучкового возбуждения рентгенофлуоресценции существенно степени отличается от природы возбуждения другими методами. Дело в том, что механизм непосредственной ионизации атомов существенно зависит от энергии возбуждающих ионов. Эксперименты показали, что при энергии пучков протонов и ионов гелия порядка 1 МэВ сечения возбуждения рентгенофлуоресценции для легких элементов оказалось много большими в сравнении с тяжелыми атомами [4]. На рисунке 2 приведены экспериментальные данные, отражающие зависимости этого параметра для различных атомов от энергии падающего пучка протонов. Сопоставление сечений возбуждения пучком протонов с энергией 1 МэВ для линий $AlK\alpha$ и $YK\alpha$ показывает, что этот параметр для атомов Al оказывается не менее чем на 3 порядка выше. Таким образом, диагностика легких элементов в материалах в условиях использования ионопучкового возбуждения рентгенофлуоресценции ожидается много более эффективной в сравнении с другими способами ее возбуждения.

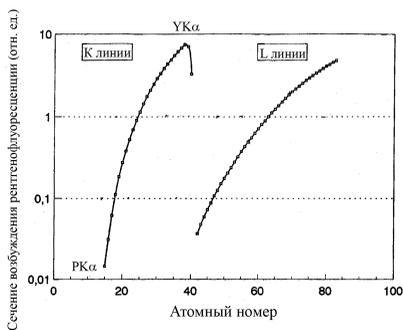


Рисунок 1. Сечения возбуждения выхода характеристических линий $K\alpha$ и $L\alpha$ различных элементов в условиях использования потока возбуждения $MoK\alpha$ [1].

В то же время, в сравнении с методом РФА ПВО, ионопучковый рентгенофлуоресцентный анализ материалов характеризуется определенным отличием. Дело в том, что системы детектирования регистрируют характеристический

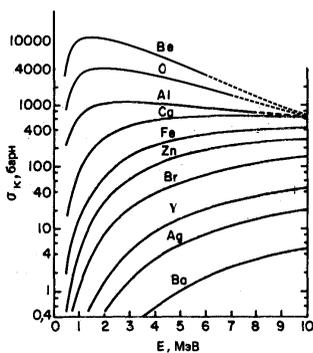


Рисунок 2. Зависимости сечений возбуждения выхода характеристических линий $K\alpha$ различных элементов от энергии возбуждающего пучка протонов [4].

рентгенофлуоресцентный выход со всего объема материала, соответствующего глубине проникновения ионов. Более того, выход характеристических линий будет соответствовать своей толщине слоя полипоглощения. Этот фактор, помимо необходимости учета матричных эффектов, существенно снижает возможности количественного элементного анализа методом ионопучковой рентгенофлуоресценции. Избежать влияния матричных эффектов при ионопучковом возбуждении рентгенофлуоресценции является достаточно трудной задачей. В то же время подавление влияния зависимости выхода флуоресценции от толщины слоя полупоглощения характеристических линий не представляется проблемой. Она может быть успешно решена за счет использования в рентгенооптической схеме регистрации выхода рентгенофлуоресценции плоского рентгеновского волновода-резонатора (ПРВР) специальной конструкции, показанной на рисунке 3.

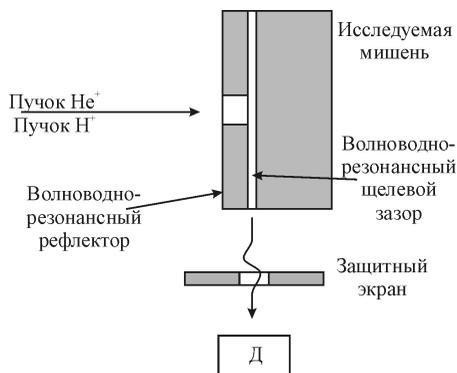


Рисунок 3. Схема регистрации выхода рентгенофлуоресценции из тонкого поверхностного слоя исследуемого материала в условиях ионопучкового возбуждения и применения ПРВР специальной конструкции. Ширина щели ПРВР 150 нм.

В этой схеме волноводно-резонансная структура формируется поверхностью исследуемого материала и полированной поверхностью Ве рефлектора с нанесенными по краям Тi полосками толщиной 0.15 мкм. Для характеристических линий легких элементов получаемая ширина щелевого зазора обеспечивает их волноводно-резонансное распространение. Возбуждающий протонный пучок падает на исследуемый образец через отверстие в Ве рефлекторе. Подобная схема обеспечивает попадание в рентгеновский детектор рентгенофлуоресцентного выхода, соответствующего поверхностному слою исследуемой мишени толщиной 3-5 нм. В получаемом спектре все его линии независимо от длины волны будут соответствовать одной и той же толщине слоя выхода флуоресценции. К сожалению, данная схема не позволяет избавиться от необходимости введения матричных эффектов, от которых

избавлена стандартная схема РФА ПВО измерений. Таким образом, получаемые в предлагаемой схеме РФА ПВО спектры, являющиеся продуктом протонного возбуждения, представляются хорошим подспорьем при аппроксимации спектров резерфордовского обратного рассеяния, регистрируемых для образцов, содержащих легкие элементы. Пример такого спектра РОР показан на рисунке 4. Вследствие невысокого разрешения по массам, аппроксимация этого спектра имеет некоторую неопределенность. Для устранения неопределенности для той же самой мишени был получен спектр РФА ПВО в условиях протонного возбуждения с использованием ПРВР специальной конструкции. Он показан на рисунке 5. На спектре присутствуют линии $ZrL\alpha$, $RK\alpha$, $SiK\alpha$, $AlK\alpha$, $NaK\alpha$ и едва заметный пик $OK\alpha$. Используя качественную информацию, полученную из этого спектра, удалось успешно аппроксимировать спектр РОР этого образца. Следует отметить, что спектр РФА, полученный без использования ПРВР, показал существенно отличающиеся результаты. Предполагается, что сопоставление данных РФА ПВО при ионном возбуждении и РОР измерений позволит предложить объективный метод учета матричного влияния на РФА ПВО спектры.

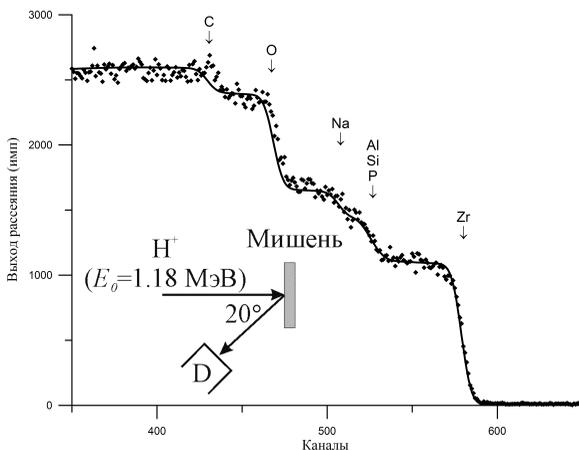


Рисунок 4. Теоретический и экспериментальный спектры РОР H^+ ($E_0=1.18$ МэВ) многоэлементной мишени состава $Na_3Zr_{1.3}Si_{1.9}Al_{0.1}P_1O_{12}C_2$, полученные для угла рассеяния 160° . Стрелками отмечены энергии рассеяния на указанных атомах на поверхности мишени. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ.

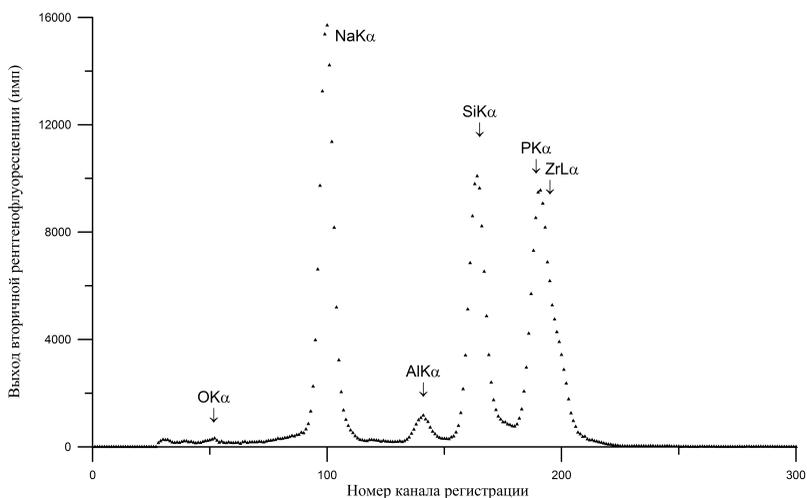


Рисунок 5. РФА ПВО спектр многоэлементной мишени состава $\text{Na}_3\text{Zr}_{1.3}\text{Si}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{P}_1\text{O}_{12}\text{C}_1$, зарегистрированный в условиях возбуждения пучком протонов и применения ПРВР с зазором 150 нм, SDD детектором с Ве окном 8 мкм. Энергетическая цена канала 10.2 эВ.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты №№13-07-00782 и 15-08-02618).

- [1] R. Klockenkamper. Total reflection X-ray fluorescence analysis, 2nd Edition. New York: Wiley. 2014. 528 p.
- [2] Handbook of X-ray spectrometry (2nd Edition, Revised and Expanded) / Eds. by R. Van Grieken, A.A. Markowicz. New York: Dekker. 2002. 817 p.
- [3] S.A.E. Johanson, J.L. Campbell, K.G. Malqvist. Particle induced X-ray emission spectrometry (PIXE). New York: Wiley. 1995. 451 p.
- [4] T.A. Cahill // Annu. Rev. Nucl. Part. Sci. v30 (1980) pp. 751-762.

DETERMINATION OF HYDROGEN BINDING ENERGIES WITH DEFECTS IN METALS FROM THERMAL DESORPTION MEASUREMENTS WITH DIFFERENT HEATING RATES

M. Zibrov^{a,b,c,d,e}, Yu. Gasparyan^a, A. Shubina^a, and A. Pisarev^a

^aNational Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute),

Kashirskoe shosse 31, 115409 Moscow, Russia, M.Zibrov@diffier.nl;

^bGent University, Sint-Pietersnieuwstraat 41, B-9000 Gent, Belgium;

^cFOM Institute DIFFER, NL-3439 MN Nieuwegein, The Netherlands;

^dMax-Planck-Institut für Plasmaphysik, Boltzmannstraße 2, D-85748 Garching, Germany;

^eTechnische Universität München, James-Franck-Straße 1, D-85748 Garching, Germany

Investigation of hydrogen isotope behaviour in plasma-facing and structural components is of great importance for successful development of fusion reactors with magnetic confinement. The hydrogen inventory (especially in the metals with a positive heat of solution) is determined by the presence of defects, which act as trapping sites for hydrogen. Therefore precise determination of defects' parameters, namely binding energies for hydrogen atoms and their concentration is essential. Thermal desorption spectroscopy (TDS) is a commonly used method for such purposes. The trap parameters are usually determined by fitting of simulated TDS spectra to experimental ones using numerical diffusion-trapping codes, such as TMAP7 [1]. In such approach, the determination of the characteristics of the trapping sites is ambiguous – they act as free parameters in the model and, as a result, one spectrum can be fitted by using several combinations of parameters.

However, in some particular cases, the binding energy E_b can be directly determined from the shift of the desorption maximum T_m in the TDS measurements performed with different heating rates β :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{kA}{E_b + E_D}\right) - \frac{E_b + E_D}{k} \frac{1}{T_m}, \quad (1)$$

where E_D – activation energy for diffusion, A – constant, k – Boltzmann constant.

This method was originally used for determination of activation energies for desorption from a metal surface [2]. For determination of hydrogen binding energies with defects in the bulk of metals it was first applied for iron [3] and also recently for tungsten [4, 5].

It can be shown analytically that such approach is valid only for the case of infinitely high recombination rate at the surface, independently on the trap profile and the initial distribution of trapped hydrogen. However, if the recombination rate is moderate, numerical simulations must be applied. This work is devoted to investigation of the role of hydrogen recombination rate on the applicability of this method.

For this purpose, thermal desorption spectra with different heating rates (from 0.1 K/s to 50 K/s) were simulated for tungsten using TMAP7 code. Various binding energies, trap concentration profiles N_i (rectangular and Gaussian), and trap populations θ were used. The Frauenfelder's value of hydrogen diffusivity in tungsten was taken in modelling [6]. Two recombination rate coefficients were used for comparison: the value for a clean tungsten surface was taken from the Pick and Sonnenberg's model [7], and the experimentally determined value by Anderl et. al. [8]. The effective activation energy for hydrogen release was calculated according to Eq. (1) from the slope of the Arrhenius-like plot $\ln(\beta T_m^2)$ versus $1/T_m$; and this value was compared with the expected activation energy that is the sum of the binding energy and the activation energy for diffusion.

In the case of Pick and Sonnenberg's recombination rate, a perfect agreement between the effective activation energy and expected activation energy ($E_b + E_D$) was observed for all trap parameters used. In the case of Anderl's recombination rate, the effective and expected activation energies were in agreement only in particular cases.

As an example, Fig. 1 shows the simulated TDS spectra (for traps with $E_b = 0.4$ eV homogeneously distributed to a depth of $1 \mu\text{m}$ with $N_i = 10^{-2}$ at. fr. and $\theta = 0.001$) calculated using two recombination rate coefficients. It can be clearly seen that the peak position, as well as the shape of the spectra are strongly affected by the recombination rate coefficient.

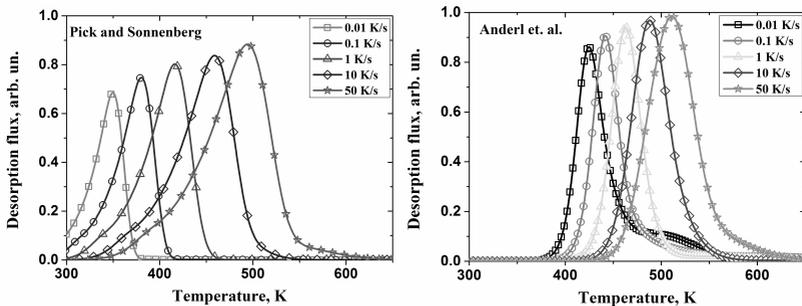


Fig. 1. A set of TDS spectra calculated with different heating rates using Pick and Sonnenberg (left) and Anderl et. al. (right) recombination rate coefficients

It was observed that the difference between the two activation energies decreased with increase of the binding energy and the depth of traps location. The difference decreased also with increase of the trap concentration N_T (or decrease of the initial trap population θ) at a given initial concentration of trapped hydrogen $C_T = N_T \theta = const.$

These tendencies can be explained by the shift of the TDS maximum towards higher temperatures with increase of the binding energy, characteristic location depth of traps, and trap concentration. The Anderl's recombination rate becomes rather high at high temperatures, and recombination does not limit desorption any longer. Consequently, the TDS peak position in this case depends only on the parameters of the trapping sites.

So, applicability of the method analysed, depends on several factors. To characterize the regime of hydrogen transport without defects, a transport parameter W was introduced in [9]. It was shown that surface recombination does not influence transport if $W \gg 1$. On the analogy with that work, we introduce a parameter to characterise transport in the field of defects:

$$u = \frac{K_r(T_m)C(T_m)l}{D(T_m)}, \quad (2)$$

where l – the characteristic location depth of traps, K_r – recombination rate coefficient, D – hydrogen diffusivity, and C – subsurface concentration of solute hydrogen. The latter can be estimated from a condition of local equilibrium between solute and trapped hydrogen assuming the trap population to be low:

$$C(T_m) = z\rho \underbrace{\frac{C_T}{N_T}}_{=\theta_m} \exp\left(-\frac{E_b}{kT_m}\right), \quad (3)$$

where ρ – atomic density of metal, z – number of solute sites per lattice atom, and θ_m – trap population at $T = T_m$. Although it is difficult to determine the value of θ_m (both experimentally and theoretically), one can take it equal to the half of the initial (at T_0) trap population for estimations. Consequently, we can rewrite Eq. (3) in the following way:

$$u = \frac{z\rho\theta l}{2D_0} K_r(T_m) \exp\left(-\frac{(E_b - E_D)}{kT_m}\right). \quad (4)$$

As an example, Fig. 2 shows plots of $\ln(\beta/T_m^2)$ versus $1/T_m$. The points were obtained from numerically calculated TDS with different heating rates and two approximations for $K_r(T)$. The line is given by Eq. (1). The trap parameters are the same as in Fig. 1. The corresponding values of u parameter are indicated near each data point. The transport parameter $u \gg 1$ in the case of the clean surface (Pick and Sonnenberg); and the numerically calculated points agree well with the line predicted by Eq. (1). In this case, the slope of the plot predicted by Eq. (1) gives a reliable estimation of the detrapping energy ($E_b + E_D$). Contrary, $u \ll 1$ in the case of Anderl's recombination rate, and numerical point are well below the analytical line. The analytically calculated slope gives overestimated value of the detrapping energy in this case. Thus, one can conclude that Eq. (1) is valid for determination

of binding energies with defects only if the transport parameter u is much larger than unity. Surface recombination does not retard hydrogen release in this case.

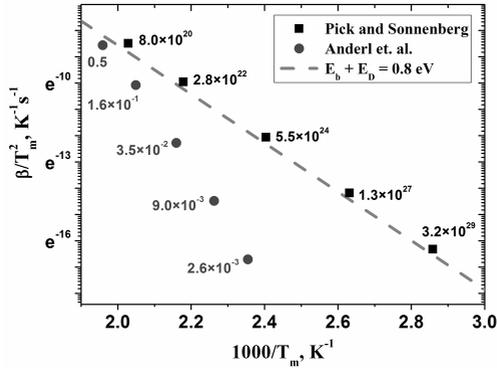


Fig. 2. Functional dependence of β/T_m^2 vs. $1/T_m$. Points are numerically calculated for two approaches for the recombination rate coefficient. Line is given by Eq. (1).

Concluding, one can say that that the functional plots of Eq. (1) give reliable values of detrapping energies only in the case of a high recombination rate at the surface. The reduced recombination rate in experiments can lead to overestimated values of the detrapping energy.

1. G. R. Longhurst, TMAP7 user manual, Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, INEEL/EXT-04-02352 Rev. 2, 2008.
2. J.L. Falconer, R.J. Madix. Surf. Sci. 48 (1975) 393.
3. W.Y. Choo, J. Lee. Metal. Trans. A 13 (1982) 135.
4. A. Manhard et.al., proceedings of the 11-th Hydrogen Workshop (2012).
5. S. Ryabtsev et.al., these proceedings.
6. R. Frauenfelder, J. Vac. Sci. Technol. 6 (1969) 388.
7. M.A. Pick, K. Sonnenberg, J. Nucl. Mater. 131 (1985) 208.
8. R.A. Anderl et al., Fus. Technol. 21 (1992) 745.
9. F. Waelbroeck et. al., J. Nucl. Mater. 111 (1982) 185.

**ПЛАЗМЕННОЕ РАСПЫЛЕНИЕ ПЛЕНОК $Pb_{1-x}Eu_xTe$ ПРИ ВАРИАЦИИ
СОСТАВА И СТРУКТУРЫ**
**PLASMA SPUTTERING OF $Pb_{1-x}Eu_xTe$ FILMS WITH VARIED COMPOSITION
AND STRUCTURE**

С.П. Зимин¹, И.И. Амиров², Е.С. Горлачев², В.В. Наумов², Е. Abramof³, P.H.O. Rappl³
S.P. Zimin¹, I.I. Amirov², E.S. Gorlachev², V.V. Naumov², E. Abramof³, P.H.O. Rappl³

*1 Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, 150000 ул. Советская
14, Ярославль, Россия, e-mail: zimin@uniyar.ac.ru;*

*2 Ярославский филиал Физико-технологического института РАН, 150007 ул.
Университетская 21, Ярославль, Россия, e-mail: ildamirov@yandex.ru;*

*3 Laboratório Associado de Sensores e Materiais, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais,
São José dos Campos, PB 515, SP CEP 12201-970, Brazil, e-mail: rappl@las.inpe.br*

Investigations of the inductively coupled argon plasma sputtering rates of $Pb_{1-x}Eu_xTe$ semiconductor films with varied crystalline structure and composition on $BaF_2(111)$ substrates were performed. A dependence of the sputtering rate on the europium content is shown for the single-crystal films. A phenomenon of the sputtering rate decrease for the polycrystalline films due to europium oxidation is described.

Бинарные и тройные соединения на основе халькогенидов свинца в настоящее время являются одними из наиболее перспективных материалов оптоэлектроники. Твердый раствор $Pb_{1-x}Eu_xTe$, обладая возможностью контролируемого изменения ширины запрещенной зоны и коэффициента преломления при вариации содержания европия x [1, 2], широко используется при создании брэгговских зеркал для лазеров [3] и приемников [4] ИК-диапазона, важных при разработке, например, газовых анализаторов [5]. При формировании данных устройств на основе многослойных пленочных структур и структур с квантовыми ямами ключевой технологической операцией является травление с целью создания мезо- и микроструктур, при этом наибольшую актуальность представляет методика сухого травления в плазменных реакторах. В данной работе проведены исследования скоростей распыления в высокочастотной индукционной аргоновой плазме для эпитаксиальных тонких пленок теллурида свинца-европия с вариацией кристаллической структуры и содержания европия.

Пленки $Pb_{1-x}Eu_xTe$ с мольной долей европия x в интервале 0,02-0,10 выращивались методом молекулярно-лучевой эпитаксии на свежеосколотых подложках фторида бария ориентации (111) на установке Riber 32 P [6, 7] в Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Бразилия. Малое содержание европия было выбрано для

обеспечения однофазности пленок. Для эпитаксии использовались эффузионные ячейки PbTe, Eu и Te₂. Толщина пленок Pb_{1-x}Eu_xTe находилась в интервале 2-3 мкм. Пленки теллурида свинца-европия делились на две группы, первая из которых выращивалась при варьировании температуры подложки вблизи 340°C, вторая – при более низкой температуре в области 200°C.

Исследование морфологии поверхности исходных пленочных структур проводилось методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на установке Supra 40 Carl Zeiss. Слои первой группы имели совершенное монокристаллическое строение со ступенями скола и ямками выхода дислокаций на поверхности. Типичное СЭМ-изображение поверхности для данного случая показано на рис. 1. Слои второй группы имели ярко выраженную поликристаллическую структуру. Для поликристаллических пленок размеры кристаллитов преимущественно кубической формы не превышали 200 нм, основная ориентация нанокубов по результатам рентгеновской дифрактометрии соответствовала направлению [111] вдоль оси роста. СЭМ-изображение для данного случая приведено на рис. 2.

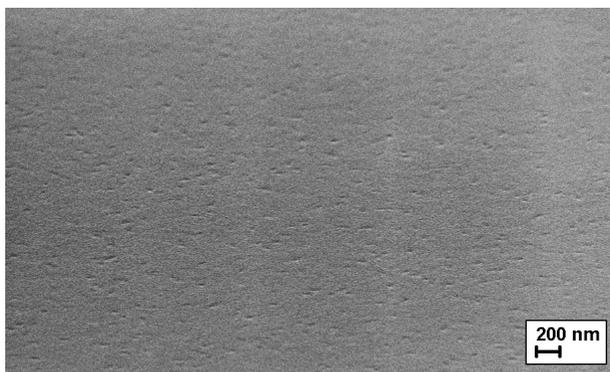


Рис. 1. Характерное СЭМ-изображение поверхности монокристаллической пленки Pb_{0,90}Eu_{0,10}Te на подложке BaF₂. Наклон образца при съемке составлял 70°.

Плазменная обработка структур проводилась в аргоновой плотной плазме высокочастотного индукционного разряда низкого давления в соответствии с выработанной авторами методикой травления слоев бинарных и тройных соединений халькогенидов свинца на различных подложках [8-10]. Режимы обработки были следующими: ВЧ-мощность на индукторе 800 Вт, мощность ВЧ-смещения на

алюминиевом подложкодержателе 300 Вт, средняя энергия ионов 200 В, рабочее давление в реакторе 0,07 Па, длительность обработки 30 с. Скорость распыления материала рассчитывалась из измерения ступеней травления с использованием профилометра Talystep и лазерного микроинтерферометра МИИ-4.

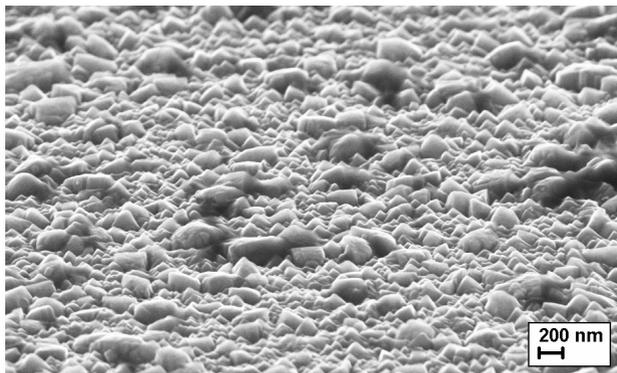


Рис. 2. Характерное СЭМ-изображение поверхности поликристаллической пленки $Pb_{0,90}Eu_{0,10}Te$ на подложке BaF_2 . Наклон образца при съемке составлял 70° .

Для группы монокристаллических образцов $Pb_{1-x}Eu_xTe$ измеренные скорости распыления лежали в интервале значений 10,7-14,0 нм/с. Скорости распыления практически линейно уменьшались с повышением содержания европия в твердом растворе. Данный результат объясняется предложенной нами физической моделью распыления тройных твердых растворов [8], основанной на классической модели Зигмунда. В соответствии с данным подходом для молекул бинарных соединений халькогенидов свинца PbX ($X = Te, Se, S$) энергия диссоциации превышает энергию сублимации, поэтому при распылении тройного твердого раствора имеет место физическое распыление отдельных молекул PbX . При ионном травлении твердых растворов теллурида свинца-европия появляются дополнительные особенности. Во время распыления ионами аргона пленок $Pb_{1-x}Eu_xTe$ молекулы PbX распыляются без диссоциации, обеспечивая высокую скорость распыления материала. В то же время, термодинамические свойства халькогенида европия (высокая энергия сублимации) делают его слабораспыляемым. Кроме того, процесс будет сопровождаться диссоциацией молекул EuX на отдельные атомы, что в конечном итоге приводит к снижению скорости распыления $Pb_{1-x}Eu_xTe$ с увеличением x .

Для группы поликристаллических образцов $Pb_{1-x}Eu_xTe$ измеренные скорости распыления оказались значительно меньшими и составляли 3,3-5,3 нм/с без какой-либо явной зависимости от состава. Данный результат объясняется непосредственно ролью поликристаллической структуры пленок. Особенностью твердотельных структур с европием является высокая окислительная способность Eu в воздушной среде с образованием оксидных фаз Eu_2O_3 [11]. Для поликристаллических пленок развитая поверхность и наличие межкристаллитных границ способствуют проникновению атмосферного кислорода в объем слоя и накоплению значительного объема оксидных фаз, которые являются труднораспыляемыми и приводят к снижению общей скорости распыления материала и нивелированию вышеописанного влияния концентрации европия в области малых x . Полученные результаты необходимо учитывать при применении операций плазменной обработки к структурам со слоями $Pb_{1-x}Eu_xTe$ с различным составом и кристалличностью для изготовления мезо- и микроструктур для оптоэлектронных устройств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 13-02-00381). Электронно-микроскопические исследования проведены в ЦКП «Диагностика микро- и наноструктур» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

1. Е.С. Жукова, Н.П. Аксенов, Б.П. Горшунов, Ю.Г. Селиванов, И.И. Засавицкий, D. Wu, M. Dressel, ФТТ 53 (2011) 755.
2. Д.А. Пашкеев, И.И. Засавицкий, ФТП 47 (2013) 745.
3. M. Rahim, A. Khair, F. Felder, M. Fill, H. Zogg, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 201112.
4. M. Böberl, T. Fromherz, J. Roither, G. Pillwein, G. Springholz, W. Heiss, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 041105.
5. T. Schwarzl, M. Eibelhuber, W. Heiss, E. Kaufmann, G. Springholz, A. Winter, H. Pascher, J. Appl. Phys. 101 (2007) 093102.
6. M.L. Peres, R.M. Rubinger, L.H. Ribeiro, C.P.L. Rubinger, G.M. Ribeiro, V.A. Chitta, P.H.O. Rappl, E. Abramof, J. Appl. Phys. 111 (2012) 123708.
7. P.H.O. Rappl, H. Closs, S.O. Ferreira, E. Abramof, C. Boschetti, P. Motisuke, A.Y. Ueta, I.N. Bandeira, J. Cryst. Growth 191 (1998) 466.
8. S.P. Zimin, E.S. Gorlachev, I.I. Amirov, H. Zogg, E. Abramof, P.H.O. Rappl, Semicond. Sci. Technol. 26 (2011) 105003.
9. И.И. Амиров, С.П. Зимин, Е.С. Горлачев, В.В. Наумов, Э. Абрамоф, П.Э.О. Раплл, Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исследования 8 (2012) 17.
10. S.P. Zimin, E.S. Gorlachev, I.I. Amirov, V.V. Naumov, G.Z. Bagiyeva, Semicond. Sci. Technol. 30 (2015) 035017.
11. С.П. Зимин, Е.С. Горлачев, А.В. Баранов, С.А. Черевков, Е. Abramof, P.H.O. Rappl, Оптика и спектроскопия 117 (2014) 770.

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЁВ, ФОРМИРУЕМЫХ
МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ НА ЦИРКОНИЕВОМ
СПЛАВЕ**
**STRUCTURE AND PROPERTIES OF SURFACE LAYERS FORMING ON
ZIRCONIUM ALLOYS USING MICROARC OXIDATION METHOD**

С.В. Иванова¹, Л.Н.Лесневский², М.А.Ляховецкий², О.А.Наговицина¹
S.V. Ivanova¹, L.N. Lesnevskiy², M.A. Lyakhovetskiy², O.A. Nagovitsina¹

¹ *Институт промышленных ядерных технологий Национального исследовательского
ядерного университета МИФИ, 115409, Каширское шоссе, 31, Москва, Россия*
² *Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
125993, Волоколамское шоссе, 4, Москва, Россия, E-mail: kaf205@mai.ru*

The composite ceramic coatings on zirconium alloy were formed by microarc oxidation method in the suspension electrolyte. The analysis of structure and features of obtained coatings are presented.

Дальнейшее повышение эффективности преобразования тепловой энергии в водородных энергетических реакторах (ВВЭР) связано, в основном, с обеспечением ресурса и надёжности оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) тепловыделяющих сборок (ТВС) при повышенных значениях давления и температуры воды в первом контуре и увеличением времени их нахождения в активной зоне реактора. Основными причинами раннего выхода ТВС из строя является коррозия, водородное охрупчивание и фреттинг-износ циркониевых сплавов.

Одним из перспективных направлений увеличения эксплуатационных характеристик ТВЭЛов является нанесение защитных покрытий [1], и в частности, композиционных керамических покрытий формируемых методом микродугового оксидирования (МДО). Преимущества технологического процесса МДО перед другими методами формирования покрытий, например, анодирования, катодного осаждения, магнетронного распыления, ионной имплантации и др., заключаются, в основном, в простоте и низкой стоимости применяемого оборудования.

В работе для получения покрытия был использован автоматизированный конденсаторный источник питания мощностью 12кВт, подающий на ванну с образцами синусоидальные импульсы напряжением до 1000В с частотой 50Гц. В качестве электролита была использована водная суспензия следующего состава: КОН–0,5г/л, К₂О×8SiO₂–10г/л, нанопорошок Al(OH)₃–20г/л. Покрытия формировались при постоянном значении плотности тока $j = 10\text{А/дм}^2$, температуре электролита $T = 25^\circ\text{C}$ и при варьируемых величинах времени оксидирования (таблица 1).

Таблица 1 – Длительность процесса МДО для различных образцов

№№	1	2	3	4	5
Время, мин	20	50	80	110	160

Образцы представляли собой трубку $\varnothing 9,1$ мм, длиной 30мм с толщиной стенки 0,7мм изготовленную из циркониевого сплава Э110 (Zr-1%Nb). Покрытие формировалось только на внешней части трубки. Структура и состав полученных покрытий были исследованы с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-7600F с приставкой для энергодисперсионного (ЭДА) и волнодисперсионного (ВДА) анализа. Фазовый состав покрытий исследовали с использованием рентгеновского фазового анализатора EMPYREAN фирмы PANalytical в $\text{CuK}\alpha_{1+2}$ излучении в непрерывном режиме в диапазоне углов 2θ от 15° до 90° , шаг сканирования 0.0131303° ($\Delta 2\theta$). Для качественного фазового анализа использовали базу данных ICDD PDF-2. Количественный фазовый анализ проводили методом Ритвельда с использованием программного комплекса MAUD.

Как показали эксперименты, в выбранном режиме МДО максимальная длительность процесса до перехода в стадию дугового разрушения покрытия составляет ~ 190 мин. При этом развитие МДО процесса сопровождается рядом переходов связанных с резким изменением значений анодного и катодного напряжений, представленных на рис. 1.

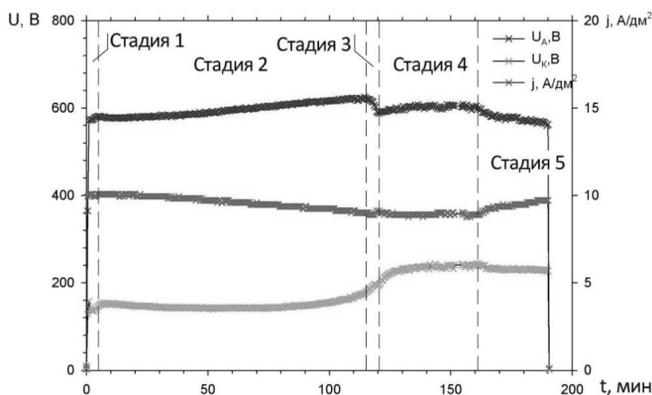


Рис. 1 – Зависимость значений напряжения и плотности тока от длительности процесса

Таким образом, анализ зависимости $U-t$ позволил выделить несколько характерных стадий процесса МДО: 1 – стадия быстрого роста напряжения ($dU_A/dt = 116$ В/мин), 2 -стадия монотонного роста анодного и катодного напряжений ($dU_A/dt = 116$ В/мин),

=0,45В/мин), 3 – стадия падения анодного напряжения ($dU_A/dt = 8В/мин$), но при этом катодное напряжение продолжало расти. После 120 минуты наступала 4 стадия, характеризующаяся возобновлением роста значения анодного напряжения ($dU_A/dt = 1,4В/мин$). После этого процесс переходил в стадию 5, в которой происходило падение анодного и катодного напряжений ($dU_A/dt = -6В/мин$) и последующий переход в дуговую фазу МДО с характерным резким падением напряжения и повышением значения тока.

С использованием сканирующего электронного микроскопа (ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ) были получены изображения поперечных сечений покрытий образцов (рис. 2). Было установлено, что покрытия состоят из трех слоев: внутреннего – плотно прилегающего к подложке, среднего - с сильно развитой пористостью и внешнего.

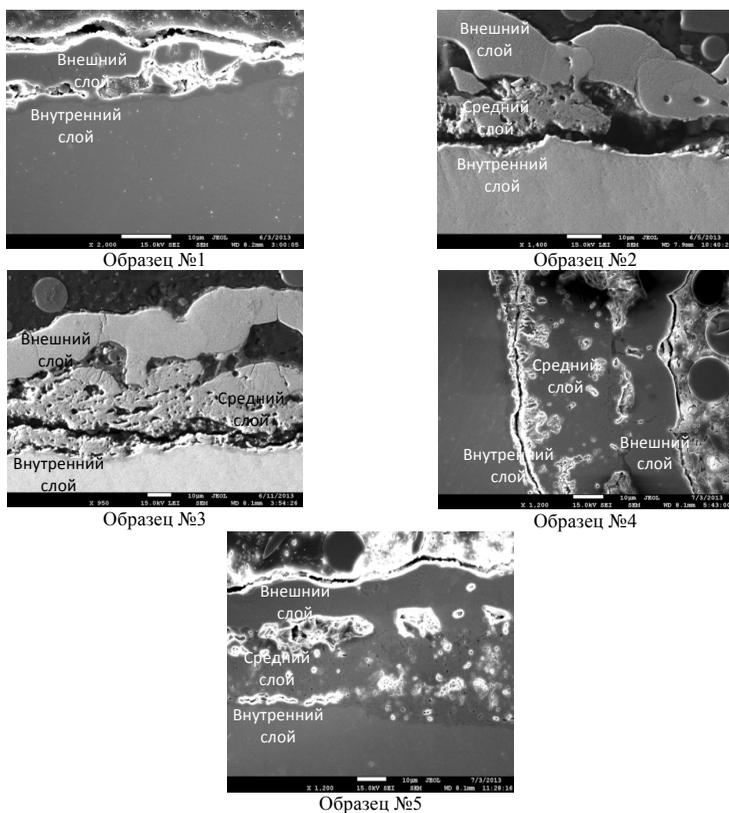


Рис.2 – Фотографии поперечных сечений покрытий на образцах №№1-5

Анализ полученных изображений показал, что существует связь между морфологией покрытия и стадиями его формирования. Так, для образцов №№1-4 (рис.2) происходит постепенное увеличение общей толщины покрытия и возникновение пор в среднем слое, при этом обработка МДО указанных образцов происходила во 2-ой стадии процесса (рис.1). Для образца №5 (рис.2) наблюдалось уменьшение пористости в среднем слое, при этом длительность процесса для образца №5 составляла 160 мин, что соответствовало, в основном, 4 стадии процесса.

Кинетика роста отдельных слоев покрытий также несколько отличается друг от друга. Так рост общей толщины покрытий с течением времени подчиняется линейному закону, но скорость роста среднего слоя выше, чем внутреннего и внешнего. При этом для образца №5 (160мин) наблюдается некоторое уменьшение толщины внутреннего и внешнего слоев и некоторое увеличение скорости роста среднего слоя по сравнению с образцом №4(110мин). Также нужно отметить исчезновение четкой границы между внутренним и средним слоями для образца №5 явно выраженной для образцов №№2-4.

Качественный фазовый анализ покрытия показал, что во всех образцах присутствуют две модификации двуокиси циркония ZrO_2 : (m) моноклинная $P2_1/a$ (14) и (t) тетрагональная $P4_2/nmc$ (137). Для количественного анализа фаз двуокиси циркония была применена асимметричная геометрия сканирования поверхности образца, с помощью которой удалось установить, что с увеличением времени процесса МДО происходит увеличение содержания t-фазы ZrO_2 до 17% в течение первых 80 минут, дальнейшее повышение времени МДО не меняет этого значения.

Таким образом, использование электролита-суспензии с добавлением нанопорошка гидроксида алюминия ($Al(OH)_3$) для формирования покрытий методом микродугового оксидирования на циркониевом сплаве Э110 позволило получить эффект повышения плотности покрытия, что связано с характером изменения зависимости напряжения от длительности процесса МДО ($U-t$). Представленные результаты позволяют рассчитывать, при дальнейшей оптимизации режимов МДО, на получение качественных плотных композиционных покрытий на циркониевом сплаве, позволяющих повысить их эксплуатационные свойства.

1. С.В.Иванова, Э.М.Глаговский, И.А.Хазов и др. Пути решения проблемы водородного охрупчивания циркониевых изделий. //Труды 4-ой Международ. Школы «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами, Новгород. 2008. с. 51-75.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАГНЕТРОНОВ С ГОРЯЧИМ КАТОДОМ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ДЕКОРАТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ

USE OF MAGNETRONS WITH THE HOT CATHODE FOR DECORATIVE COATS

А.И. Камардин¹, Р.Х.Сайдахмедов², Г.А. Хамраева²
A.I. Kamardin¹, R.Kh. Saidahmedov², G.A. Khamraeva²

¹СКТБ при Институте Ионно-Плазменных и Лазерных Технологий АН РУз
Академгородок, 100125, Ташкент, Узбекистан, kadmon@bk.ru
²Ташкентский Государственный Технический Университет
Университетская, 2, 100095, Ташкент, Узбекистан

Devices for magnetron sputtering with the isolated hot cathode are developed. These devices allow sputtering targets from thin bars of metals and bulk solids, for example Ta, W, Mo, Cr, Co and alloys. Analysis has shown possibility of use of coats from metals and oxides in the thickness to 1 micron for decoration of products from a glass and ceramic materials.

Для вакуумного нанесения функциональных покрытий широко используются методы катодного магнетронного распыления материалов [1-3]. Известны самые различные конструкции устройств распыления, в которых, как правило, имеется водоохлаждаемый катод толщиной до 10-15 мм и магнитная система, обеспечивающая «арочную» конфигурацию магнитного поля над катодом, анод и другие электроды.

В ряде случаев не представляется возможным изготовить распыляемый катод-мишень в виде пластины или диска достаточно большой толщины или катод имеет сквозные поры, что затрудняет его применение. С целью использования в виде катода тонких пластин или различных сыпучих материалов оказалось целесообразным применить простую конструкцию устройства распыления, состоящую из магнитной системы, изолирующей стеклянной или керамической пластины и дискового распыляемого катода, к которому подведено отрицательное напряжение (рис.1).

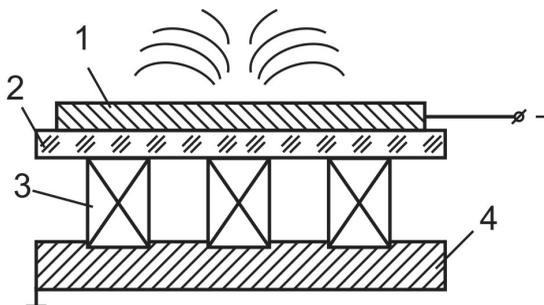


Рис.1 Устройство магнетронного распыления с горячим катодом
1- катод-мишень, 2- керамическая пластина, 3- постоянный магнит, 4- магнитопровод.

Возможным оказалось использование в виде части катода порошков металлов (сыпучих материалов) и различных магнитопроводов. На рис.2 приведена одна из возможных конфигураций магнетрона с горячим катодом и фотография магнетронного разряда при распылении порошка хрома.

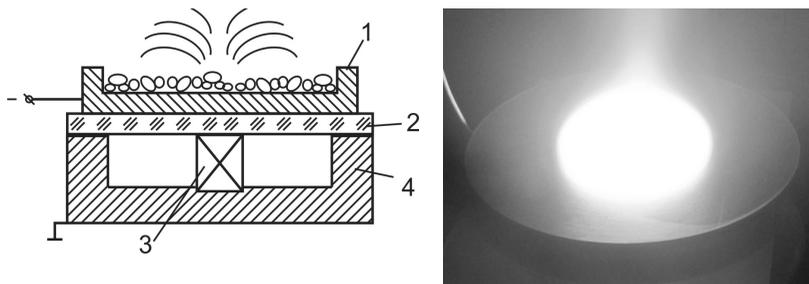


Рис.2 Схема устройства магнетронного распыления и фотография магнетронного разряда
1- емкость с порошковым материалом, 2-изолятор, 3- магнит, 4-магнитопровод.

Как показали исследования, сравнительные характеристики разряда в случае использования катода без охлаждения мало отличаются от параметров обычного магнетронного разряда. Характерные напряжения разряда при напуске технического аргона до давления порядка 0,2-0,5 Па составляют 450-500 В, для меди и медных сплавов увеличиваются до значений 600-700 В при токах разряда 1,0-3,0 А. Зона разряда определялась конфигурацией магнитного поля в магнитопроводе, снижение напряженности поля постоянных магнитов из сплава ЮНДК, особенно центрального магнита, приводило к исчезновению разряда при прочих равных условиях. Зазор между распыляемой поверхностью и магнитопроводом диаметром до 140 мм мог достигать 10- 15 мм без существенных изменений характеристик разряда. На начальной стадии распыления (1-3 минуты) новой мишени наблюдались микродуговые разряды по всей поверхности конструкции.

Выделение большой мощности на поверхности тонкого катода вело к его нагреву до температур порядка 700-800 °С непосредственно в зоне интенсивного разряда. Аналогичный нагрев наблюдался при использовании накладки из распыляемой металлической полосы без теплового контакта на катод обычного (водоохлаждаемого) магнетрона. При этом быстро нагревалась практически вся полоса (катод). Ограничивающим фактором простой конструкции являлась необходимость использования горизонтального катода, особенно для сыпучих материалов. Для ряда

порошковых материалов наблюдалась интенсивная дегазация на начальной стадии распыления (нагрева).

Распыление материалов использовалось для формирования ряда защитно-декоративных покрытий на стеклах и керамических материалах. Так нанесение покрытий из Ta и Ti на вращающиеся стекла в сочетании с напуском кислорода позволяло провести осаждение прозрачных покрытий (оксидов) толщиной 0,1-0,5 мкм.

Затем в одном вакуумном цикле на эти покрытия наносилось покрытие алюминия толщиной более 0,3 мкм или других металлов. Это создавало эффект цветного зеркала за счет гасящей интерференции, в частности могли быть получены оттенки синего, желтого, зеленого и других цветов.

Далее за счет литографии на алюминиевом покрытии создавался заданный топологический рисунок и наносился защитный слой краски, что обеспечивало формирование цветных зеркал с декоративной надписью или рисунком. Технология была опробована для получения автомобильных зеркал заднего вида.

Покрытия молибдена из распыляемой тонкой полосы были использованы для тонирования стекол. В частности распыление с подачей кислорода позволяло получать покрытия бежевого и коричневого оттенка как на отражение, так и на просвет.

Нанесение покрытий из хрома использовалось для декорирования поверхности стекол и керамики с глазурованной поверхностью. При этом покрытие хрома толщиной до 0,5-1,0 мкм наносилось на поверхность предварительно нагретых изделий, после чего методами литографии получали заданный декоративный рисунок. Покрытия отличались сравнительно высокой механической устойчивостью к истиранию и царапанию, химическим и термическим обработкам.

Были опробованы варианты получения сине-голубого (на просвет) покрытия на обычных и кварцевых стеклах за счет осаждения покрытий кобальта и дополнительных обработок с целью модификации колб автомобильных ламп.

1. Р. Бериш, Г. Бетц, Г. Венер. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Выпуск III. Характеристики распыленных частиц, применения в технике: М.: Мир, 1998. – 560 с.
2. В.Т. Барченко, Ю.А. Быстров, Е.А. Колгин, Ионно-плазменные технологии в электронном производстве.- СПб., Энергоатомиздат, 2001, 332 с.
3. Е.В.Берлин, С.А. Двинин, Л.А. Сейдман, Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пленок.- М., Техносфера, 2007.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА, ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ
НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА ОСАЖДЕННЫХ МЕТОДОМ
РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

**STUDY OF THE COMPOSITION, OPTICAL PROPERTIES OF THE
COATING BASED ON TITANIUM DIOXIDE DEPOSITED BY REACTIVE
MAGNETRON SPUTTERING**

Е.С. Киселева*, Н.Н. Никитенков*, В.С. Сыпченко*

E.S. Kiselyova*, N.N. Nikitenkov*, V.S. Sypchenko*

*Физико-технический институт Томского политехнического университета,
634050 г. Томск, пр. Ленина 30, ТПУ. Kellymod53@mail.ru

The paper describes the study of titanium dioxide films made in different modes of reactive sputtering, the structure and elemental composition. The dependence of the intensity and position of the band broadening of the Raman scattering from violating oxygen stoichiometry due to the formation of vacancies. Produced by reactive magnetron sputtering film nanocrystalline anatase film TiO_2 , photocatalytic activity and are capable of redox processes of the photo - catalytic decomposition of toxic substances.

Введение

Диоксид титана широко используют для фотокаталитического очищения от вредных органических сложных соединений, благодаря своей высокой фотокаталитической активности. Однако до сих пор, не было достоверных корреляций, связывающих активность с каким – либо свойством поверхности. Целью настоящей работы является исследования структурных и оптических свойств диоксида титана, осажденных методом реактивного магнетронного распыления.

Методика эксперимента

Покрытия TiO_2 наносились методом реактивного магнетронного напыления с использованием лабораторной установки с плоским магнетронным источником [1]. Дисктовая магнетронная распылительная система (МРС) выполнена в виде моноблока, представляющего собой корпус – анод с размещенным внутри него катодным узлом. Приложением к подложке отрицательного электрического смещения в магнетронном методе осаждения довольно просто осуществить ионное облучение пленок. К аноду подключена система импульсного отрицательного смещения, позволяющая принимать сгенерированные сигналы от источника питания магнетрона, обеспечивающая

синхронный импульс разряда на катоде и импульс смещения на аноде. В качестве

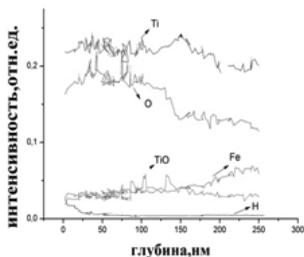


Рис. 1. Распределение выхода вторичных ионов основных элементов покрытия TiO_2 (в режиме заземленной подложки)

Толщина изученных покрытий была (150-270) нм. Исследование полученных покрытий выполнялось методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) с использовалась установки MC-7201M: предельное давление – 10^{-7} Па; рабочее давление – 10^{-5} Па; первичный пучок ионов Ag^+ с энергией 4,5 кэВ и плотностью ионного тока на образце 0.1 мкА/см^2 . Кратер, образованный пучком ионов аргона после анализа методом ВИМС использовался для послойного анализа пленок методом комбинационного рассеяния света ($\lambda=532 \text{ нм}$), на комплексе Centaur U HR[1].

Результаты и обсуждение

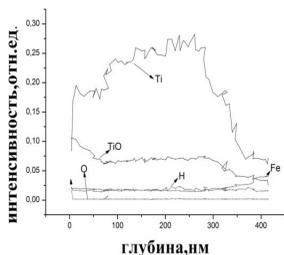


Рис.2. Распределение выхода вторичных ионов основных элементов покрытия TiO_2 (в режиме (-100В))

плазмообразующего газа использовалась смесь кислорода (O_2) и аргона (Ar). Для получения покрытий использовались следующие параметры напыления: материал катода – Ti, рабочее давление в камере - 10^{-1} Па, мощность 1кВт, ток 3 А, напряжение отрицательного смещения $U_{см}$ составляло -100В. Исследовалась серия образцов как в режиме отрицательного потенциала на подложке (-60 В): $O_2:Ar=1:1$, так и в режиме с заземленной подложкой: $O_2:Ar = 3.5:0.05$. Время осаждения составляло 60 минут для всех режимов.

На рисунке 1 представлено распределение выхода вторичных ионов основных элементов при распылении поверхности системы пленка-подложка, для образца TiO_2 (полученного в режиме заземления). Распределение выхода вторичных ионов, полученных методом ВИМС для образца TiO_2 (режим потенциала смещения с подложкой - 100 В) показано на рисунке 2. Как видно из рисунков распределение выходов вторичных ионов основных элементов равномерное. На рисунках 3,4 представлены спектры рамановского рассеяния для образцов TiO_2 в режиме заземленной подложки, и в режиме отрицательного смещения на

подложке (-100В). Изучение ряда фотохимических свойств образцов диоксида титана,

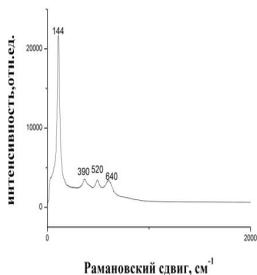


Рис.3. Рамановский спектр TiO_2 (режим заземленной подложки)

показывают заметное возрастание их фотокаталитических свойств, включая фотоминерализацию, направленных на деструкцию токсических органических и неорганических веществ. Такое улучшение свойств фотокатализа связывают с образованием высокой удельной поверхности полупроводниковых наночастиц, что способствует миграции к ней фотогенерированных носителей зарядов. Наличие на поверхности дефектов структуры, а также адсорбированных молекул приводит к созданию акцепторных и донорных центров, способных к захвату фотоиндуцированных электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне, что приводит к предотвращению их взаимной рекомбинации. Предполагается, что существует несколько типов центров захвата носителей зарядов. Одни соответствуют поверхностным дефектам, создающим узкие донорные зоны энергетических электронных состояний вблизи дна зоны проводимости с глубиной залегания ~ 120 МэВ и поэтому относящимся к мелким ловушкам.

Другие, более глубокие ловушки связывают с нарушениями структуры кристаллической фазы анатаза TiO_2 , обусловленными вакансиями кислорода. Линии рамановского рассеяния для образцов диоксида титана сильно уширены. Из литературных источников [2,3] известно, что наиболее информативными для корреляции являются пики, расположенные при 639 см^{-1} , 143 см^{-1} и 399 см^{-1} , самым интенсивным является 144 см^{-1} (E_{g1}) пик. Частота колебания $E_{g1}(144$ $\text{см}^{-1})$ образцов, изготовленных в режиме отрицательного смещения на подложке (-60В) примерно в 10 раз менее интенсивно, чем для образцов, осажденных в режиме с заземленной подложкой. Такой характер рассеяния связан с несколькими причинами:

1) Так авторы работ [2] связывают это с наноразмерами частиц. 2) Кроме этого эффекта, на характер рамановского спектра также влияет изменение стехиометрического состава O/Ti [3], при этом наблюдается сдвиг E_g в фиолетовую область спектра, уширение линий. Такой сдвиг в фиолетовую область спектра наблюдается для наших образцов. Таким образом, можно говорить, что на поведение рамановского спектра TiO_2 дают вклад оба эффекта. На основании экспериментальных

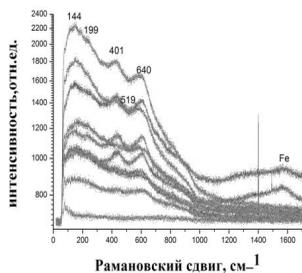


Рис.4. Рамановский спектр TiO_2 (-100В)

интенсивность выхода вторичных ионов кислорода в пленках, полученных в режиме заземления подложки примерно в три раза превышает интенсивность выхода вторичных ионов кислорода для пленок диоксида титана, полученных в режиме потенциала смещения на подложке (- 100 В). Объясняется это соотношением кислорода к азоту: для образцов в режиме потенциала смещения на подложке, оно было в три раза меньше, поэтому за счет стехиометрического состава кислорода пики рамановского рассеяния смещаются в фиолетовую область и расширяются.

Выводы

Покрyтия нанокристаллического анатаза диоксида титана, полученных методом реактивного магнетронного рассеяния можно использовать для фотокатализаторов, так как способны повышать эффективность фотокатализа, за счет уменьшения рекомбинации захваченных дырок с электронами, благодаря созданию поверхностных ловушек, образованных за счет нарушения стехиометрии кислорода. Поверхностные ловушки, вероятно, создаются избыточными атомами кислорода на поверхности (увеличенное содержание вторичных ионов кислорода на поверхности диоксида титана). Объяснение фотосорбции кислорода на покрытиях TiO_2 объясняется тем, что при освещении электроны накапливаются на поверхностных ловушках согласно теоретическим выкладкам Кобальчи и Каваи [4] и теории Волькенштейна [5].

Литература

- 1.N.N. Nikitenkov, E.S. Kiselyova, M.E. Konishev, et. al. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 12.(2014). 21.
2. Kelly S. Pollak F.H. , Tomkiewicz M.// J. Phys. Chem. B. 101.(1997). 2730.
- 3.Zhang W.F., He Y.L., Zhang M.S.// J. Phys. D. 33. (2000). 33. 912.
4. Havai T., Ohki T, Honda H. and Kobayashi T.: Analysis of initial for polymerization reaction using fuzzy neural network and genetic algorithm.
5. Волькенштейн Ф.Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках – М.: Изд. Физико-математической литературы, 160.188.

данных полученных следующими авторами: Kelly S, [2], Zhang W. F. [3] было установлено, что величина (E_{g1}) растет с уменьшением размера частиц. Такая же зависимость была определена в работе. Образцы в режиме с заземленной подложкой имеют размер частиц равный 8.2 нм, а для образцов в режиме смещения (-60В) – 13.6. Сравнивая спектры ВИМС для образцов TiO_2 , мы видим, что

мы видим, что

интенсивность выхода вторичных ионов кислорода в пленках, полученных в режиме заземления подложки примерно в три раза превышает интенсивность выхода вторичных ионов кислорода для пленок диоксида титана, полученных в режиме потенциала смещения на подложке (- 100 В). Объясняется это соотношением кислорода к азоту: для образцов в режиме потенциала смещения на подложке, оно было в три раза меньше, поэтому за счет стехиометрического состава кислорода пики рамановского рассеяния смещаются в фиолетовую область и расширяются.

**РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИК РАСПЫЛЕНИЯ КАТОДА
С ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЛЕНКОЙ ПЕРЕМЕННОЙ ТОЛЩИНЫ
В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ
CALCULATION OF SPUTTERING CHARACTERISTICS OF THE CATHODE
WITH A DIELECTRIC FIFM OF NON-UNIFORM THICKNESS
IN GLOW DISCHARGE**

В.И. Кристья, Йе Наинг Тун

V.I. Kristya, Ye Naing Tun

*Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана,
Калужский филиал, ул. Баженова, 2, Калуга, 248000, Россия,
e-mail: kristya@bmstu-kaluga.ru*

Influence of insulating film thickness variation along the cathode surface on the cathode interaction with discharge plasma is studied. It is found that the flow density of ions, bombarding the cathode, has the maximum value at its sections with the minimum film thickness due to existence of ion focusing on them, caused by inhomogeneity of the electric field distribution near the cathode. This should result in an increase of film thickness non-uniformity with time.

Срок службы приборов тлеющего разряда существенно определяется распылением их катода ионами, ускоряющимися в катодном слое разряда. Уменьшение энергий бомбардирующих катод ионов, а следовательно, и интенсивности его распыления, может быть достигнуто путем снижения катодного падения напряжения разряда U_c , что обеспечивается увеличением эффективного коэффициента ионно-электронной эмиссии катода γ_i . Для этого во многих типах приборов на поверхности катода формируется тонкая оксидная пленка, имеющая более высокое значение γ_i , чем соответствующий металл [1-4].

Если толщина диэлектрической пленки изменяется вдоль поверхности катода, может происходить искривление силовых линий электрического поля в приэлектродном слое разряда, оказывающее влияние на движение заряженных частиц. В результате этого нарушается однородность бомбардирующего катод ионного потока,

а также изменяется его энергетический спектр вследствие большего влияния неоднородности электрического поля у катода на низкоэнергетичные ионы [5]. Поэтому эффективный коэффициент распыления катода R_i , существенно зависящий от энергий ионов, может отличаться на разных участках пленки, что должно приводить к изменению неравномерности ее толщины с течением времени. Однако исследования этого процесса ранее не проводились.

В данной работе рассчитаны основные характеристики процесса распыления в тлеющем разряде катода с тонкой диэлектрической пленкой, толщина которой периодически изменяется вдоль его поверхности.

Пусть катодный слой (КС) тлеющего разряда, в котором напряженность электрического поля значительно превосходит ее значения в других частях разряда, расположен между плоскостью $z = 0$ и поверхностью тонкой диэлектрической пленки на поверхности катода, описываемой уравнением $z_c = d_c + h_f \cos kx$, где $k = 2\pi / l_f$, d_c - толщина катодного слоя разряда, h_f и l_f - амплитуда и период неравномерности толщины пленки, средняя толщина которой равна H_f . Ионы рабочего газа, двигающиеся в КС, подвергаются резонансной перезарядке на его атомах, интенсивность которой характеризуется средней длиной пробега иона λ_c , а между перезарядками ускоряются электрическим полем в направлении катода [3]. Вследствие искривленности его поверхности, в приповерхностном слое разряда электрическое поле имеет ненулевую поперечную компоненту, величина которой периодически изменяется вдоль поверхности катода. В результате может происходить отклонение траекторий ионов от макроскопической нормали к поверхности катода, приводящее к нарушению однородности бомбардирующего ее ионного потока.

В случае, когда искривленность поверхности электрода мала, т. е. выполняется условие

$$h_f \ll l_f \sim \lambda_c \ll d_c, \quad (1)$$

неоднородности распределений электрического поля и потоков частиц вдоль поверхности катода малы и сосредоточены в тонком приповерхностном слое разряда толщиной $l_f \ll d_c$. В частности, как показано в [5], функция распределения потока ионов по энергиям ϵ (ФРИ) может быть представлена в виде:

$$f_i(x, z, \epsilon) = f_{i0}(z, \epsilon) + f_{i1}(z, \epsilon) \cos kx, \quad (2)$$

где $f_{i0}(z, \varepsilon)$ и $f_{i1}(z, \varepsilon)$ - ФРИ у гладкого электрода и малая поправка к ней, обусловленная искривленностью поверхности электрода, определяемые выражениями:

$$f_{i0}(z, \varepsilon) = \frac{j_i M_i}{e^2 \varphi'(z_0(z, \varepsilon))} \left[\frac{1}{\lambda_c} \exp\left(\frac{z_0(z, \varepsilon)}{\lambda_c}\right) + \delta(z_0(z, \varepsilon)) \right] \exp\left(-\frac{z}{\lambda_c}\right), \quad (3)$$

$$f_{i1}(z, \varepsilon) = \frac{h_f E_f \mu}{\lambda_c E_c} f_{i0}(z, \varepsilon) [\exp(k(z - d_c)) + \exp(k(z_0(z, \varepsilon) - d_c))], \quad (4)$$

причем $\mu = \left(1 + \mathbf{E}_f^2 H_f / E_c E_s\right)^{-1}$, $E_c = 2U_c / d_c$ и j_i - напряженность электрического поля и средняя плотность ионного тока у катода, E_s - параметр, зависящий от работы выхода материала подложки φ_c , $z_0(z, \varepsilon)$ - координата последней перезарядки иона, имеющего в точке с координатой z энергию ε , определяемая соотношением $\varepsilon = e[\varphi(z_0) - \varphi(z)]$, $\varphi(z) = U_c z^2 / d_c^2$ - распределение потенциала электрического поля в КС, e и M_i - заряд и масса иона.

В этом случае распределение плотности потока ионов J_i вдоль поверхности катода (при $z = d_c$) имеет вид:

$$J_i(x, d_c) = \frac{1}{M_i} \int_0^{eU_c} f_i(x, d_c, \varepsilon) d\varepsilon = J_{i0} + J_{i1} \cos kx, \quad (5)$$

где

$$J_{i0} = j_i / e, \quad J_{i1} = j_i h_f E_f \mu / \lambda_c e E_c [1 + 1 / (1 + k d_c)], \quad (6)$$

Из (5), (6) следует, что величина J_i принимает максимальные значения в точках поверхности катода с координатами $x = n\pi$, где n - целое число, т. е. происходит частичная фокусировка ионов на участках с наименьшей толщиной оксидной пленки. Так как обычно $E_f / E_c \gg 1$ [5], то фокусировка имеет заметную величину даже при малых амплитудах неравномерности толщины пленки $h_f / \lambda_c \ll 1$.

Плотность потока распыленных атомов материала катода у его поверхности определяется формулой [6]:

$$J_{si}(x, d_c) = \frac{1}{M_i} \int_{\varepsilon_i}^{eU_c} Y(\varepsilon / \varepsilon_i) f_i(x, d_c, \varepsilon) d\varepsilon = J_{si0} + J_{si1} \cos kx, \quad (7)$$

в которой $Y(\varepsilon / \varepsilon_i)$ - коэффициент распыления материала пленки, равный среднему числу распыленных атомов в расчете на один ион, ε_i - пороговая энергия распыления [7]. При этом, как можно показать, используя соотношения (2) - (4),

$$J_{si0} = j_i Q_{i0} / e, \quad J_{si1} = (j_i h_f E_f \mu / \lambda_c e E_c) (Q_{i0} - Q_{i1}), \quad (8)$$

где

$$Q_{i0} = (d_c / \lambda_c) \int_0^{\sqrt{1-\beta}} Y \left((1-t^2) / \beta \right) \exp[-d_c / \lambda_c (1-t)] dt,$$

$$Q_{i1} = (d_c / \lambda_c) \int_0^{\sqrt{1-\beta}} Y \left((1-t^2) / \beta \right) \exp[-(d_c / \lambda_c) (1 + k \lambda_c) (1-t)] dt, \quad \beta = \varepsilon_i / e U_c.$$

Эффективный же коэффициент распыления катода ионами (усредненный по их энергиям) равен:

$$R_i(x) = J_{si}(x, d_c) / J_i(x, d_c). \quad (9)$$

Подстановка в него соотношений (5) и (7) с учетом условия (1) дает

$$R_i(x) = R_{i0} + R_{i1} \cos kx, \quad (10)$$

где R_{i0} и R_{i1} - эффективный коэффициент распыления ионами гладкого катода и поправка к нему, обусловленная искривленностью его поверхности, причем

$$R_{i0} = Q_{i0}, \quad R_{i1} = - \left(h_f E_f \mu / \lambda_c E_c \right) (Q_{i1} - Q_{i0} / (1 + k \lambda_c)). \quad (11)$$

Согласно (10), (11), при выполнении условия (1) эффективный коэффициент распыления принимает минимальные значения на участках с наименьшей толщиной пленки в результате того, что на них, как следует из (4), преимущественно фокусируются ионы с малыми энергиями, претерпевшие последнюю перезарядку в узком слое толщиной порядка l_f у катода. Поток же распыленных атомов с таких участков пленки, как видно из (7), (8) максимален вследствие большей плотности бомбардирующего их ионного потока. Это должно приводить к увеличению неравномерности толщины пленки с течением времени.

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания «Организация проведения научных исследований» Минобрнауки РФ в МГТУ им. Н.Э. Баумана при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Калужской области (проект № 14-42-03057).

1. J.P. Voeuf, J. Phys. D: Appl. Phys. 36 (2003) R53.
2. G.G. Lister, J.E. Lawler, W.P. Lapatovich, V.A. Godyak, Rev. Mod. Phys. 76 (2004) 541.
3. Ю.П. Райзер, Физика газового разряда, М.: Наука, 1987.
4. В.И. Кристя, Йе Наинг Тун, Изв. РАН. Сер. физ. 78 (2014) 753.
5. V.I. Kristya, In: Glow Discharges and Tokamaks, New York: Nova Science, 2010, 329.
6. В.И. Кристя, Йе Наинг Тун, Поверхность. № 3 (2014) 68.
7. S.Yoshimura, K.Hine, M. Kiuchi et al, Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 08NB02.

**ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАГРЕВА ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИИ
ИСТОЧНИКОВ ИОНОВ С РАДИОЧАСТОТНЫМ НАГРЕВОМ ПЛАЗМЫ РАЗРЯДА
NUMERICAL SIMULATION OF STRUCTURAL UNITS HEATING FOR ION
SOURCES WITH RADIO-FREQUENCY PLASMA DISCHARGE HEATING**

К.И. Круглов¹, В.К. Абгарян¹, Х. Леб²

¹ НИИ ПМЭ МАИ, Ленинградское шоссе, 5, а/я 43, г.Москва, Россия, e-mail:
vka.mai@mail.ru;

² Университет имени Юстуса Либиха, г. Гиссен, Германия

Источники ионов на основе высокочастотного (ВЧ) индукционного разряда достаточно широко используются в наземных технологиях по модификации поверхностей различных материалов, а также в космической технике в качестве двигателей космических аппаратов. Принцип работы высокочастотного ионного источника состоит в высокочастотном нагреве плазмы в газоразрядной камере (ГРК) и последующем ускорении ионов [1] в ионно-оптической системе (ИОС), состоящей, как правило, из ускоряющего и эмиссионного электродов, рис.1 [2].

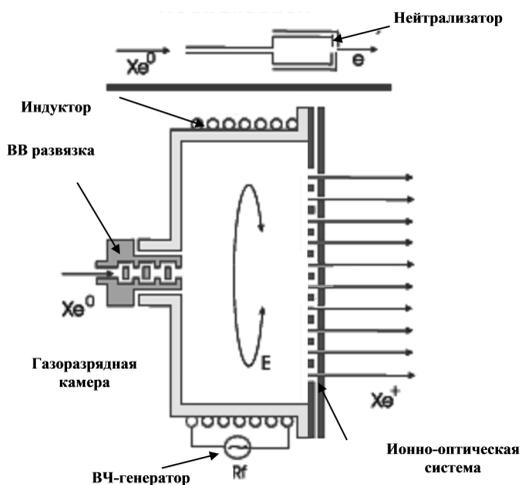


Рисунок 1 – Принципиальная схема ВЧИИ

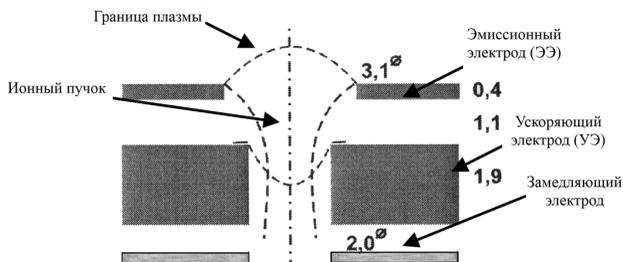


Рисунок 2 – Ионно-оптическая система

Принципиальной особенностью функционирования высокочастотных ионных источников является то обстоятельство, что лишь часть вкладываемой в плазму ВЧ-мощности идет на образование и поддержание разряда плазмы в ГРК. Большая часть ВЧ-мощности теряется на нагрев узлов конструкции источника, происходящий из-за выпадения ионов, электронов и фотонов из плазмы на стенки ГРК и поверхность эмиссионного электрода [3]. Нагрев и последующая термическая деформация эмиссионного и ускоряющего электродов ионно-оптической системы приводит к ухудшению технических характеристик источника. Также нагрев элементов конструкции предъявляет повышенные требования к материалам, используемым в качестве комплектующих.

Для определения температур элементов конструкции разработана модель теплопереноса в ВЧ – ионных источниках. В модели используется лучистый и теплопроводный теплообмен между элементами конструкции источника, а также контактный теплообмен между сопряженными поверхностями. Потоки тепловой мощности, выносимые из плазмы на поверхности элементов конструкции, определены в модели и использованы в расчетах в качестве начальных условий.

Для численных расчетов распределений температур применялся программно-вычислительный комплекс ANSYS, в котором реализуется метод разбиения объекта исследования на большое количество элементов.

Выполнена серия расчетов температурных распределений в разрабатываемом в МАИ ионном источнике повышенной мощности (до 35 кВт) при различных значениях ВЧ-мощности с целью определения зависимости температур узлов от мощности. Характерное температурное распределение в основных элементах конструкции ионного источника на рабочем режиме приведено на рис. 3.

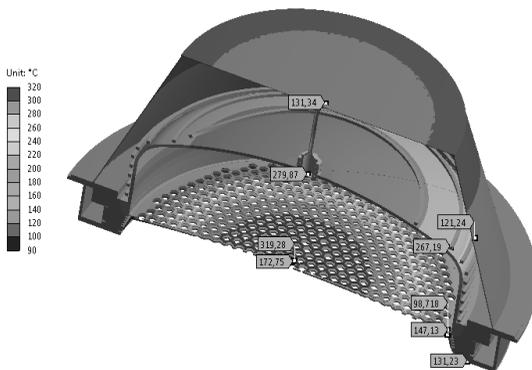


Рисунок 3 – Распределения температур поверхностей ВЧИИ

Расчеты выявили примерно линейный рост температур ГРК и электродов ионно-оптической системы в источнике с ростом ВЧ-мощности (рис.4). Также рассчитаны профили температур электродов ионно-оптической системы по их радиусу, которые используются для расчета термической деформации электродов ионно-оптической системы источника.

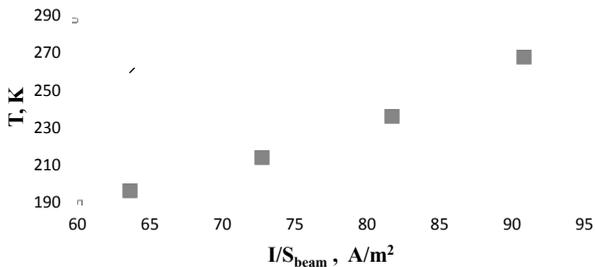


Рисунок 4 – Зависимость температуры ГРК от ВЧ – мощности

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущей научной школы Российской Федерации НШ-895.2014.8 и Гранта Правительства Российской Федерации № 11.G34.31.0022 для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством

ведущих ученых в российских образовательных учреждениях высшего профессионального образования; при государственной поддержке комплексных проектов по созданию высокотехнологичных производств, выполняемых с участием высших учебных заведений по Договору № 02.G25.31.0072; при государственной поддержке проведения прикладных научных исследований и разработок, направленных на создание продукции и технологий по Соглашению № 14.577.21.0101.

1. V. K. Abgaryan, R. V. Akhmetzhanov, H. W. Loeb, V. A. Obukhov, M. V. Cherkasova. Numerical simulation of a high-perveance ion extraction system with a plasma emitter. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2013, Vol. 7, No. 6, pp. 1092–1099.
2. V. K. Abgaryan, H. V. Loeb, V. A. Obukhov, I. I. Shkarban. High Frequency Ion Sources of Inert and Chemically Active Gases. ISSN 1027-4510, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2012, Vol. 6, No. 4, pp. 693–698.
3. Van Noord J. L. NEXT Ion Thruster Thermal Model. National Aeronautics and Space Administration, Glenn Research Center, 2010.

ABLATION OF HIGH-Z MATERIAL DUST GRAINS IN EDGE PLASMAS

E. Marenkov^{*}, S. Krasheninnikov[#]

^{*}*National Research Nuclear University “Moscow engineering physics institute”, Moscow, Russia, e-mail: edmarenkov@mephi.ru;*

[#]*University California San Diego, La Jolla, CA 92093-0411, USA*

Nowadays it is well recognized that dust particles can play an important role in fusion plasma performance and material transport [1]. Therefore, it is important to have a good understanding of the most important processes dust grains encounter in the course of the interactions with fusion grade plasmas. Many fundamentals of grain-plasma interactions were developed by dusty-plasma community. However, grain-plasma interactions in fusion devices have some important distinctions. In particular, in hot and dense fusion plasma environment dust grains ablate rather quickly. The effect of the vapor on grain-plasma interactions can only be neglected for relatively small grains (below ~ 10 microns). Meanwhile, it is important to know how the vapor “shielding” alters grain-plasma interactions for larger (~ 100 microns) grains, which may pose significant threat for plasma performance and even result in disruption, especially for the case where these are high-Z material grains.

There are several numerical codes developed for modeling of the dust transport: DUSTT, DTOKS, MIGRAIN etc. However, the models employed in these codes do not account for plasma interaction with vaporized grain material. Usually it is supposed that for large grains one can use shielding model developed for hydrogen pellet ablation [2]. In this model heating of the dust grain by fast electrons causes the grain evaporation. The vapor is responsible for energy loss of ambient plasma electrons, reducing the total heat flux coming to the grain surface. Description of the loss mechanism is a key ingredient for any shielding model. For pellet ablation the loss is defined in free streaming electron approximation. This approximation is indeed justified for the grains with small atomic number Z , but can be violated for heavier grains. One can see that if the mean free pass length for electrons in the vapor cloud is larger than the cloud typical size, the free streaming approach is valid. However, for large Z material, such as tungsten (W), this assumption is wrong and shielding should be described by electron thermal conductivity, rather than just stopping of an electron beam.

In the present work we develop such a model. We use thermal conductivity equation to describe electrons loss in both neutral vapor and secondary plasma. To make our model reasonably simple we use a number of simplifications. The coronal model is used for

secondary W plasma and Saha equilibrium is supposed in the W vapor. The validity of these assumptions will be checked in our future works.

Using our model, we show that the thermal conductivity effect leads to a notable decrease in the grain ablation rate, compared to the free-streaming model. A set of variables responsible for applicability of our model is defined and impose restrictions on the problem parameters: the grain size, temperature and pressure of the ambient plasma. Analysis of these conditions shows that the thermal conductivity effects are valuable for large enough grains, several micrometers in diameter, in tokamak edge plasmas.

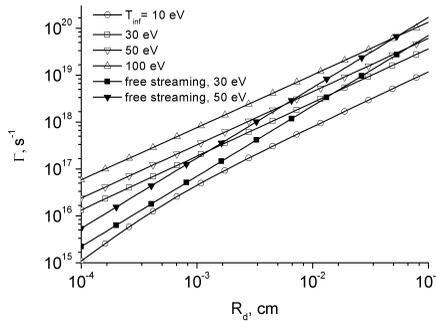


Fig. 1. The grain ablation rate vs the grain radius.

An example of calculated ablation rate values, Γ , versus the grain radius, R_d , is shown in fig. 1. The rates are presented for several different ambient plasma temperatures T_{inf} . Our results are marked by hollow markers, while filled markers represent the ablation rate calculated in free streaming approach, taken from [1]. One sees that the rate values as well as their scaling with R_d are different for both models. We notice that wrong estimate of the ablation rate can have a critical impact on plasma-dust interactions, since it defines the depth of the dust penetration in the core plasma.

The work was supported by Russian government megagrant 14.Y26.31.0008.

1. S. I. Krashennnikov, R. D. Smirnov, D. L. Rudakov, Plasma Phys. Control. Fusion 53(2011) 083001.

2. V. A. Rozhansky, I. Yu. Senichenkov, Plasma Phys. Rep. 31(2005) 993.

CHARACTERISATION OF PLASMA PARAMETERS OF INDUCTIVELY - COUPLED PLASMA SOURCE AND ITS APPLICATION FOR NITRIDING OF STEELS

E. Meshcheryakova, M. Zibrov, A. Kaziev, G. Khodachenko, and A. Pisarev

National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Kashirskoe shosse 31, 115409 Moscow, Russia, meshch_kate@mephist.ru

Inductively coupled plasma (ICP) sources are widely used in many technological applications, including etching of semiconductors, thin film deposition, and surface modification of materials [1]. In particular, ICP plasmas could be attractive for plasma nitriding of metals (steels, titanium, aluminium, etc.) due to the following features: high ionization degree (up to several percent), low pressure (down to 10^{-4} mbar) that results in increase of energy of ions bombarding a substrate and reduction of their energy spread, and relatively small impurity content in the plasma due to electrodeless nature of the discharge. Consequently, thorough characterization of plasma parameters in ICP sources is essential for revealing the optimal regimes of plasma nitriding.

In this work measurements of parameters of inductively coupled plasma (ICP) produced by radiofrequency (RF) plasma generator (ICP antenna) RFPG-250 manufactured by Beams&Plasmas were carried out. The antenna consisted of a flat multispiral water-cooled copper coil and was located inside the vacuum chamber. It was protected against direct contact with plasma by aluminium housing and a quartz window. The power from a RF generator (13.56 MHz) was supplied to the coil through an automated RF matching network. The vacuum chamber was evacuated with a dry scroll and turbomolecular pumps to a base pressure of about 10^{-5} mbar. A pair of Helmholtz-type coils was used to generate a static quasi-uniform longitudinal magnetic field up to 80 G.

The measurements were carried out for argon and nitrogen plasmas at working pressures in the range of 5×10^{-4} – 1×10^{-2} mbar and various values of the B-field (i.e. coil current). The input RF power was 1 kW. The axial distribution of plasma parameters was measured by a set of Langmuir probes. The probes were biased by a DC bipolar power supply and the measured I–V characteristics were recorded by a digital storage oscilloscope. Each I–V trace was averaged over 128 runs. The electron temperature was determined according to the classical theory of Langmuir probes from the slope of a semilogarithmic plot of electron probe current versus probe voltage. The plasma density was estimated according to the Bohm formula from the ion saturation current density.

The measured axial distributions of the plasma density and electron temperature for Ar plasmas at various coil currents are shown in Fig. 1. These distributions are weekly non-uniform for all B-fields used.

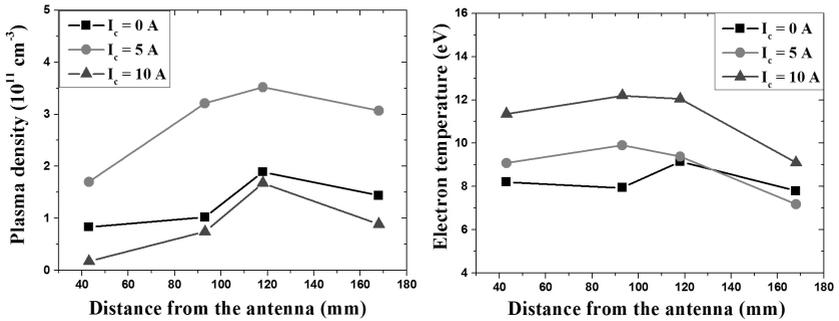


Fig. 1. Axial distributions of argon plasma parameters at a working pressure of 10^{-3} mbar and different coil currents

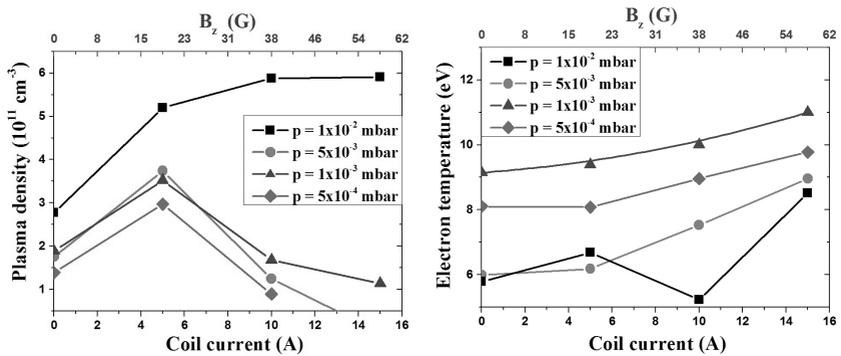


Fig. 2. The dependences of plasma parameters on the B-field value at 118 mm from the antenna

The dependences of plasma parameters on the B-field value at a fixed distance from the antenna are plotted in Fig. 2. As it can be seen, the electron temperature has a weak dependence on the B-field value for all working pressures used. At working pressures in the range of 5×10^{-3} – 5×10^{-4} mbar, the dependence of plasma density on B-field is non-monotonic: it has a maximum at a B-field near 19 G, while at high B-fields (about 70 G) discharge disruption occurs. At the same time, at a pressure of 10^{-2} mbar the plasma density monotonically increases with increasing B-field. It can be also noticed that the maximum value of plasma density is of the order of 10^{11} cm^{-3} and practically independent of the working gas pressure. Thus, it can be concluded that the ionization degree increases with

decreasing pressure, reaching the value of about several percent at a pressure of 5×10^{-4} mbar. Similar dependences were also observed for a discharge in nitrogen. Such regimes with a high ionization degree are attractive for the plasma nitriding.

The plasma composition was investigated by optical emission spectroscopy. The measurements were performed for argon plasmas in the pressure range 1×10^{-2} – 1×10^{-3} mbar at the coil current in the range of 0–15 A. Identification of the emission spectra was performed using the NIST Atomic Spectra Database [2]. The spectra mainly contained the lines of neutral Ar and singly-charged Ar ions. Furthermore, the analysis of the spectra shows relative rise of ionized fraction with decreasing pressure.

The regimes with a high ionization degree were used for plasma nitriding of Russian grade steel 30X1CA (0.28–0.34%C, 0.9–1.2%Si, 0.8–1.1%Mn, 0.8–1.1%Cr, <0.3%Ni, <0.3%Cu, <0.025%S, <0.025%P). The samples were mechanically polished, ultrasonically cleaned in acetone and ethanol and then sputter-cleaned in a pure Ar plasma at a pressure of 5×10^{-4} mbar and a B-field of 19 G by applying a DC bias voltage of –600 V. Nitriding was performed in pure nitrogen, in a mixture of nitrogen and argon, and in a mixture of nitrogen, argon, and hydrogen.

All the plasma nitrated samples exhibited hardness enhancement. The important condition of effective nitriding of steel was shown to be addition of hydrogen to a rather high concentration (up to 90%). It was also shown that addition of Ar at a low concentration (typically 10%) promotes increase of the thickness of the nitride layer.

Nitriding depends on the bias applied to the steel sample. Biasing –200V and +100 V increased the temperature from 480°C at zero bias to 600°C at negative bias, and to 750°C at positive bias. Negative biasing gives additional flux of nitrogen ions that can increase the concentration of nitrogen in the sample. Positive biasing gives a serious increase of the temperature and respective decrease of the nitrogen concentration due to desorption but increase of the nitriding depth due to diffusion. The steel used easily oxidizes, and negative biasing was supposed to also suppress oxidation due to ion bombardment.

SEM images of the sample surface before and after nitriding are shown in Fig. 3. The initial surface is rather non-uniform. In the bright regions the concentration of doping elements Cr, Mn, Ni, Cu, Si is over the average value. After nitriding, the roughness of the surface increased, and typical surface relief is demonstrated in Fig. 3.

Fig. 4 gives the dependences of hardness measured at different loads applied to the indenter. The average hardness over the surface at the standard load of 1 N was 190 HV₁ for the initial sample. After nitriding, it was 304 HV₁ at negative bias, 915 HV₁ at zero bias, and

304 HV₁ at positive bias. The hardness after nitriding was about 2 times higher for biased samples and 4–5 times higher for not biased sample. That is, the highest value was obtained if no bias was applied, and ion and electron assisting of nitriding gave a negative result contrary to the expectations. One must note that traditional quenching increases the hardness of this steel to the level of 315–512 HV; hence plasma nitriding gives a higher effect in the near surface layers with respect to quenching.

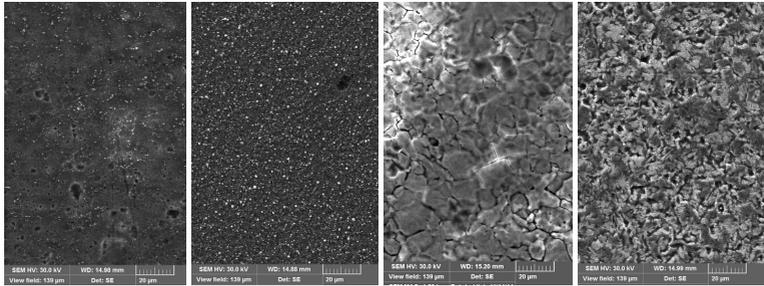


Fig. 3. SEM images of the sample surface before nitriding and after nitriding at negative, zero, and positive bias voltages

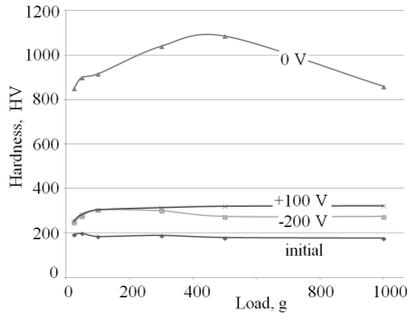


Fig. 4. The dependence of the hardness on the load applied to an indenter for the initial sample and the samples nitrided at different bias voltages

The hardness of the non-biased sample was non-uniform through the depth. It has a maximum of about 1100 HV₅ (5–6 times the initial value) at the depth corresponding to the load of 5 N). Unfortunately, the hardness of this sample was very non-uniform over the surface. One could find regions where the hardness was only slightly above the initial value. That is, nitriding in ICP discharge has both advantages and disadvantages and needs further investigations.

1. T. Okumura. Phys. Res. Int. 2010 (2010) 164249.
2. http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html

**ОБРАЗОВАНИЕ РЕЛЬЕФА НА ПОВЕРХНОСТИ
БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
КСЕНОНОВОЙ ПЛАЗМЫ ПРИ СКОЛЬЗЯЩИХ УГЛАХ
ПАДЕНИЯ**

**FORMATION RELIEF ON THE SURFACE OF
BOROSILICATE GLASSES UNDER XENON PLASMA AT
GLAZING INCIDENCE**

А.Б. Надирадзе, Р.Р. Рахматуллин, С.В. Урнов
A.B. Nadiradze, R.R. Rahmatullin, S.V. Urnov

Кафедра 208, Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Волоколамское шоссе, д. 4, г. Москва, Россия, e-mail: nadiradze@mai.ru

Experimentally investigated the impact of flows xenon plasma ion energy of 300 eV on borosilicate glass brands and K208 CMG100 at grazing angles of incidence of the ions. Found that at 75 ° angle of incidence on the glass surface microtopography CMG100 develops irregularities with heights of 500-600 nm, which causes a decrease in transmittance to 60%. At angles of incidence of 60 ° on the surface topography is formed of glass, no change in transmittance occurs.

Боросиликатные стекла широко используются в аэрокосмической промышленности в качестве защитных покрытий солнечных батарей [1]. Если поверхность защитного стекла подвергается ионной бомбардировке, ее оптические свойства могут изменяться, изменяя тем самым, мощность батареи. Поэтому одной из проблем обеспечения функциональных характеристик защитных покрытий в процессе длительной эксплуатации в космосе является оценка влияния ионной бомбардировки на их оптические свойства.

В данной работе исследовалось воздействие потоков ксеноновой плазмы с энергией ионов до 300 эВ на боросиликатные стекла типа К208 (Россия) и CMG100 (QIORTIC, Англия). Условия облучения по углам падения и энергии ионов были приближены к реальным, плотность тока превышала реальные значения. Эксперименты проводились на стенде ПП-2 Московского Авиационного Института. В качестве источника ионов использовался двигатель с замкнутым дрейфом электронов и протяженной зоной ускорения типа СПД-50 [2]. В данном источнике плазма создается за счет газового разряда, осуществляемого в коаксиальном канале разрядной камеры с внешним диаметром 50 мм. Источник ионов работал на Хе при разрядном токе 1.4 А и

ускоряющем напряжении 300 В. Ионы в струе имеют энергетическое распределение близкое к распределению Максвелла при средней энергии 200-250 эВ. Контроль плотности ионного тока производился с помощью двухсеточного зонда (энергоанализатора), установленного на расстоянии 425 мм и под углом 20 градусов к оси источника.

В эксперименте были использованы образцы стекла К208 размером 37.3×76.3 мм и толщиной 130 мкм и стекла СМГ100 толщиной 100 мкм двух типоразмеров - 37.3×76.3 мм и 39.8×69.2 мм. Стекло СМГ100 имело антиотражающее покрытие MgF_2 толщиной 110 нм. Образцы устанавливались под углом 60° и 75° градусов к потоку ионов на расстоянии 425 мм от источника. Одновременно облучалось 4-6 образцов стекла. Плотность ионного тока находилась в пределах 0.1 - 0.4 мА/см². Температура образцов во время эксперимента не превышала 95°С.

Время облучения образцов составляло 5, 10 и 15 часов. Некоторые образцы облучались многократно для набора требуемого флюенса. До и после каждого облучения измерялись спектры пропускания стекла с использованием спектрофотометра Spesord 40 и масса образцов с использованием прецизионных весов МВ 210-А. По изменению массы рассчитывалась глубина эрозии. В результате были получены зависимости изменения оптических свойств стекла от глубины эрозии.

На рис. 1 приведены спектры направленного пропускания (измеренные по нормали к поверхности) стекол К208 и СМГ100 после воздействия потока ускоренных ионов при углах падения 60° и 75° и различной глубине эрозии. Из этих рисунков видно, что изменения коэффициента пропускания стекла К208 при угле падения 60° незначительны, какой-либо зависимости от глубины эрозии не наблюдается. При угле падения 75° потери несколько возрастают и начинает просматриваться тенденция роста потерь от глубины эрозии. Совсем иначе ведет себя стекло СМГ100. При угле падения 60° наблюдается небольшое снижение пропускания (в пределах 1-2%), связанное, по-видимому, с распылением просветляющего покрытия. Однако при угле падения 75° потери резко возрастают, наблюдается ярко выраженная зависимость потерь от глубины эрозии.

Для выяснения причин изменения коэффициента пропускания стекол СМГ100 и К208, облученные образцы были исследованы на атомно-силовом микроскопе Solver Pro — М (NT-MDT, Россия). Результаты этих исследований приведены на рис. 2.

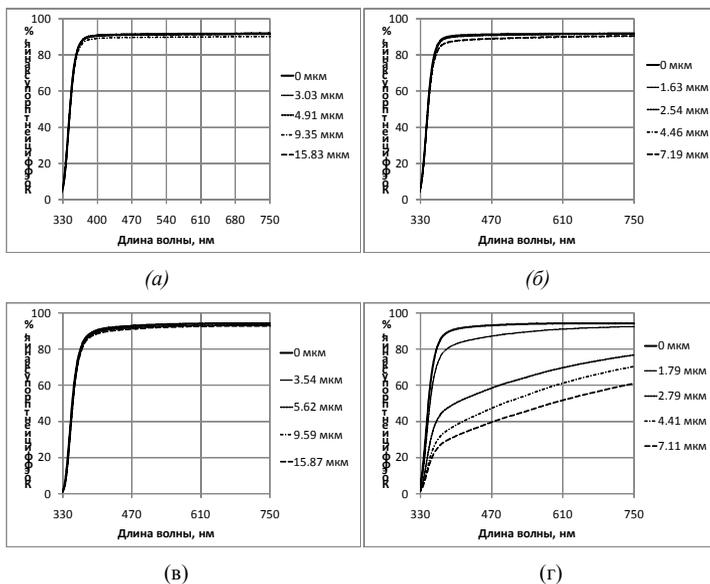


Рисунок 1 – Спектры пропускания образцов стекла K208 и CMG100 при различной глубине эрозии: а) K208, 60°, б) K208, 75°, в) CMG100, 60°, г) CMG100, 75°.

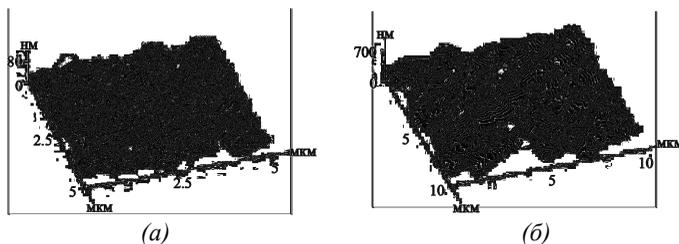


Рисунок 2 – АСМ изображения поверхности образцов стекла K208 (а) и CMG100 (б) при углах падения ионов 75°.

Как можно видеть из рис. 2, максимальная высота неровностей на поверхности стекла CMG100 достигает 700 нм, в то время как на K 208 она почти на порядок величины меньше и составляет около 80 нм.

Столь сильное отличие высоты неровностей на стеклах CMG100 и K208 связано, по-видимому, с отличием их элементного состава и структуры. Вместе с тем, форма

неровностей на обоих стеклах примерно совпадает, что говорит о б идентичности механизмов формирования рельефа.

Отметим, что подобная форма неровностей наблюдалась в экспериментах [3] при бомбардировке кремния ионами Ar^+ , Ne^+ , там же была обнаружена зависимость амплитуды неровностей от концентрации примесей в кремнии, хотя амплитуда неровностей составляла около 2-3 нм.

Отсутствие изменений пропускания при угле падения ионов 60° объясняется тем, что при таких углах падения рельеф на поверхности стекла не образуется. Это подтверждается рис. 3, на котором представлены АСМ изображения стекла CMG100 при угле падения ионов 60° .

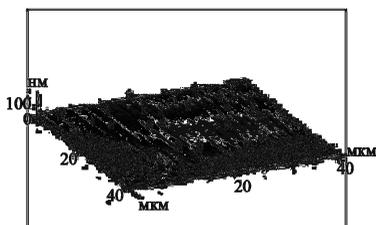


Рисунок 3 – АСМ изображения поверхности образцов стекла CMG100 при угле падения ионов 60° .

Измерения показали, что основная часть поверхности стекла, облученного под углом 60° , имеет очень низкую шероховатость ($Ra = 1.5$ нм). Максимальная высота неровностей составляет при этом 5-10 нм. Очевидно, что такие изменения не могут оказывать значительное влияние на светопропускание стекла, что и наблюдается в эксперименте.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при скользящих углах падения (75°) на поверхности стекла CMG100 может развиваться микрорельеф с высотой неровностей до 500-600 нм, приводящий к существенному изменению оптических свойств стекла. Максимальное изменение коэффициента направленного пропускания для стекла CMG100 на длине волны 540 нм составляет около 60%. На стекле К 208 также происходит образование рельефа, однако высота неровностей существенно меньше – 60-80 нм, что не приводит к заметным изменениям светопропускания. Отличие высоты неровностей на стеклах CMG100 и К208 объясняется отличием их структуры и элементного состава. При меньших углах падения (60°) рельеф на поверхности стекол не образуется, что говорит о наличии

некоторого критического угла падения ионов, начиная с которого начинается рост рельефа на поверхности.

1. В.А. Летин, Л.С. Гаценко, Т.А. Агеева Т.А, В.Ф. Суркова Защитные покрытия солнечных батарей космических аппаратов с большим ресурсом. Автономная энергетика, Технический прогресс и экономика. Вып. 24-25, 2008-2009, стр.3-14.
2. С.Д. Гришин, Л.В. Лесков Электрические ракетные двигатели. – М.:Машиностроение, 1989.
3. Черныш В .С., Патракеев А.С., Солдатов Е.С., и др. // Формирование нанорельефа при ионном облучении поверхности германия и кремния. – Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007. № 12. С. 25-29.
4. А.С. Топорец Оптика шероховатой поверхности. – Л.: Машиностроение, 1988.
5. Л.Б. Беграмбеков Процессы в твердом теле под действием ионного и плазменного облучения: Учебное пособие. – М.: МИФИ, 2008. – 196 с.

ЭРОЗИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПОД ДЕЙСТВИЕМ КИСЛОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ

EROSION OF CNT-BASED POLYMER NANOCOMPOSITES EXPOSED TO OXYGEN PLASMA

Л.С. Новиков¹, Е.Н. Воронина¹, В.Н. Черник¹, Е.А. Воробьева¹, А.В. Макунин¹,
К.Б. Вернигоров², К.С. Яковлев², М.Ю. Яблокова²
L.S. Novikov¹, E.N. Voronina¹, V.N. Chernik¹, E.A. Vorobieva¹, A.V. Makunin¹,
K.B. Vernigorov², K.S. Yakovlev², M.Yu. Yablokova²

*Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова
Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Москва, Россия, novikov@sinp.msu.ru
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический
факультет Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Москва, Россия*

The durability of CNT-based polymer composites to oxygen plasma impact was studied with magnetoplasmodynamic accelerator of Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics. This paper presents data on mass losses of polymer samples, the analysis of their surface structure, and the discussion on potential mechanisms of CNT destruction under oxygen plasma exposure.

Полимерные нанокomпозиты относятся к наиболее перспективным материалам для создания космических аппаратов нового поколения. Путем введения различных наноразмерных частиц наполнителя в полимерную матрицу можно получать композиты с требуемыми механическими, тепловыми, электрическими и оптическими характеристиками. Однако при создании таких материалов для эксплуатации на низких околоземных орбитах необходимо подробно исследовать их стойкость к воздействию атомарного кислорода верхней атмосферы Земли, которое приводит к повреждению материалов внешней поверхности космических аппаратов за счет химического распыления и эрозии [1].

Ранее нами были исследованы полимерные композиты с наполнителями в виде наноразмерных частиц полиогрансилоксана, оксидов и карбидов металлов [2,3]. В настоящей работе приводятся результаты исследования стойкости к воздействию кислородной плазмы композитов с наполнителем в виде углеродных нанотрубок (УНТ).

Образцы были изготовлены из полиамидомида ПАИ-200А, применяемого в качестве электроизоляционных термостойких лаков, и эпоксидной смолы Epikote 828 на основе бисфенола А с содержанием эпоксидных групп 5260–5420 ммоль/кг. В

качестве наполнителей использовались нефункционализированные и функционализированные многослойные УНТ радиусом 10–50 нм, полученные методом пиролиза углеводородов (газ – метан, катализатор NiMgO), степень ковалентной функционализации УНТ амидными, аминными и кислотными группами составляла 1,9–2,2%. Приготовление смесевых композиций полимера и наполнителя с различным массовым соотношением компонент происходило при ультразвуковой обработке в течение 15–60 минут, содержание УНТ менялось от 0,001% до 8% масс.: для ПАИ – 0,25–8% масс., для эпоксидной смолы – 0,001–0,58% масс. Размеры образцов на основе ПАИ составили 2,5 × 0,5 см при толщине 100–200 мкм, эпоксидных образцов – 2,0 × 0,5 см, толщина 2 мм. Для изучения воздействия кислородной плазмы на наполнитель дополнительно исследовались массивы вертикально ориентированных УНТ диаметром 20–100 нм, полученные методом пиролитического газофазного осаждения (катализатор – ферроцен C₅H₅-Fe-C₅H₅).

Облучение кислородной плазмой производилось на магнитоплазменном ускорителе НИИЯФ МГУ со средней энергией частиц в плазменном пучке около 20 эВ при флюенсе (0,5–3,5)·10²⁰ см⁻² [4]. Поверхность образцов исследовалась с помощью оптического микроскопа Carl ZEISS AxioImager A1m, сканирующего электронного микроскопа TESCAN LIRA 3, атомно-силового микроскопа «ФемтоСкан». Для измерения потерь массы использовались микровесы HR-202i.

Выполненные измерения потерь массы образцов показали, что коэффициент эрозии образцов зависит от концентрации и свойств УНТ, а также от степени диспергирования наполнителя в полимерной матрице. Для образцов ПАИ наблюдалось снижение коэффициента эрозии по сравнению с исходным полимером, а для образцов на основе эпоксидной матрицы вследствие низкого содержания нанотрубок явной зависимости от их концентрации не выявлено.

Анализ поверхности образцов с помощью сканирующего электронного микроскопа показал существенное различие структуры приповерхностных слоев нанокompозита с нефункционализированными и функционализированными УНТ (рис. 1). Видно, что для пленок с функционализированными УНТ (рис. 1б) характерно более равномерное распределение нанотрубок в полимерной матрице, поскольку на изображениях практически отсутствуют крупные неоднородности, характерные для ПАИ с нефункционализированными УНТ (рис. 1а).

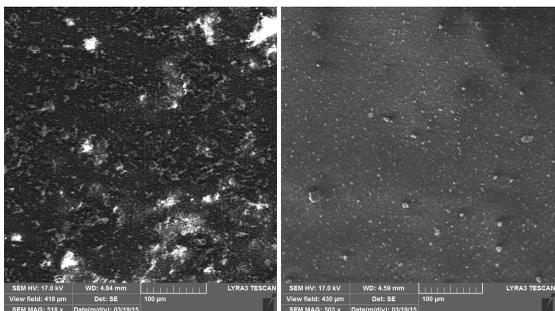


Рис. 1. Облученная кислородной плазмой поверхность образцов ПАИ содержанием наполнителя 2% масс.: а – нефункционализированные УНТ; б – функционализированные УНТ

На облученной поверхности наблюдаются ярко выраженные темные и светлые области, их цвет соответствует степени повреждения композита: темные участки были сильнее растравлены плазмой и поэтому лежат ниже светлых. В темных областях виден ворсистый рельеф, характерный для полимеров после воздействия кислородной плазмы, а на светлых между скопления полимерных звеньев хорошо просматриваются отдельные УНТ (рис. 2). Скорее всего, светлые участки соответствуют областям с повышенной концентрацией УНТ.

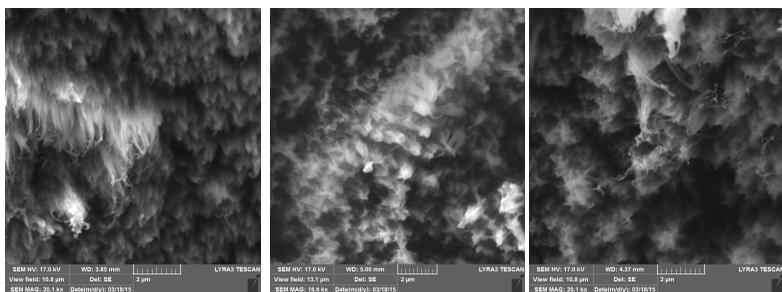


Рис. 2. Изображения характерных структур на облученной поверхности образцов ПАИ

Нами было выполнено облучение массивов вертикально ориентированных нанотрубок кислородной плазмой при различных флюенсах. Исследование поверхности массива до и после облучения позволило сделать вывод о том, что при флюенсе частиц кислородной плазмы $\sim 10^{20}$ см⁻² и выше повреждения структуры УНТ становятся существенными, в результате чего нанотрубки разрушаются. Одной из характерных стадий процесса разрушения является так называемое «распушение»

нанотрубок, которое наиболее активно происходит на их концах (рис. 3). Скорее всего, обнаруженное «распушение» тесно связано с явлением «расстегивания» (*unzipping*) УНТ [5]. Сделанные выводы подтверждаются результатами выполненных нами *ab initio* расчетов с помощью метода теории функционала плотности [6].

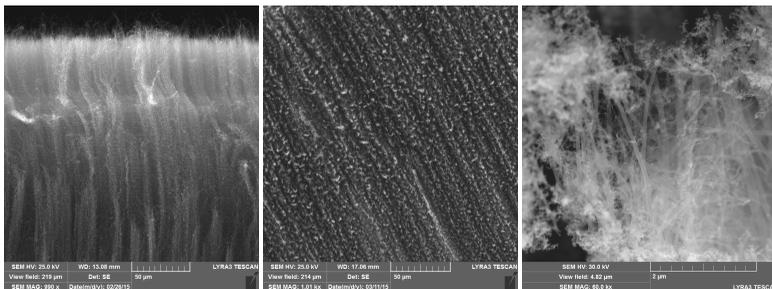


Рис. 3. Изображение массива УНТ до (а) и после (б,в) воздействия кислородной плазмы

Проведенные исследования показали, что УНТ, введенные в полимерную матрицу, защищают полимерные звенья от растравливания кислородной плазмой. Однако при больших флюенсах начинается разрушение самих нанотрубок, проявляющееся как характерное «распушение» торцов и боковых стенок УНТ.

1. Модель космоса. Т. 2. Под ред. Л.С. Новикова. Москва: КДУ, 2007.
2. K.B. Vernigorov, A.Yu. Alent'ev, A.M. Muzafarov, L.S. Novikov, V.N. Chernik. J. Surf. Ingestig.-X-Ray Synchro. 5 (2011) 263.
- 3 E.N. Voronina, L.S. Novikov, V.N. Chernik, N.P. Chirskaya, K.B. Vernigorov, G.G. Bondarenko, A.I. Gaidar. Inorg. Mat.: Appl. Res. 3 (2012) 95.
4. V.N. Chernik. Proc. 7th Int. Symp. Materials in Space Environment (1997) 237.
5. D.V. Kosynkin, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii, J.R. Lomeda, A. Dimiev, B.K. Price, J.M. Tour. Nature 458 (2009) 872.
6. E.N. Voronina, L.S. Novikov. RSC Adv. 3, 35 (2013) 15362.

**ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНОК
ПРИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ ОБЛУЧЕНИИ
ПРОТОНАМИ И КИСЛОРОДНОЙ ПЛАЗМОЙ**

**CHANGE IN PROPERTIES OF POLYIMIDE FILMS AS A RESULT OF
COMBINED IRRADIATION WITH PROTONS AND OXYGEN PLASMA**

Л.С. Новиков, Е.Н. Воронина, В.Н. Черник, Л.А. Жилияков
L.S. Novikov, E.N. Voronina, V.N. Chernik, L.A. Zhilyakov

*Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова
Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Москва, Россия, novikov@sinp.msu.ru*

This paper presents results of experimental investigation of combined impact of 500 keV protons and 20 eV oxygen plasma on thin polyimide films. Due to the prior proton irradiation of samples the polyimide durability to oxygen plasma impact reduces. The proton bombardment causes the decrease in transmission coefficient of samples, but their transmittance recovers partially after the exposure to oxygen plasma.

Полиимидные пленки широко используются на поверхности космических аппаратов в составе терморегулирующих покрытий, пленочных конструкций различного назначения и т.д. Однако воздействие космических излучений разных видов на полиимидные пленки может приводить к изменению их механических, оптических и электрофизических свойств [1]. Известно, например, что в результате облучения ионами в диэлектриках, включая полимеры, образуются центры окраски, заметно ухудшающие оптические свойства материалов [2]. Установлено, что облучение поверхности полиимида протонами с энергией 20–100 кэВ вызывает разрыв химических связей и деструкцию приповерхностного слоя [3,4].

На низких околоземных орбитах серьезную опасность для полимерных материалов представляет атомарный кислород верхней атмосферы Земли, являющийся главным ее компонентом в интервале высот ~ 200–800 км, где осуществляются, в частности, пилотируемые космические полеты. За счет орбитальной скорости космического аппарата энергия столкновения атомов кислорода с поверхностью составляет около 5 эВ, что значительно повышает эффективность их воздействия на материалы. Поток сверхтепловых атомов О вызывает эрозию поверхности полиимида за счет разрыва химических связей и образования летучих соединений (в первую очередь, СО и СО₂) [5]. Такое воздействие приводит к заметным потерям массы материала и ухудшению его свойств.

Можно ожидать, что комбинированное воздействие протонов и кислородной плазмы способно приводить к возникновению синергетических эффектов, изучение которых является целью данной работы.

В работе исследовалось комбинированное воздействие кислородной плазмы и протонов с энергией 500 эВ на образцы полиимидных пленок размером $3,5 \times 3,5$ см и толщиной около 35 мкм. Облучение образцов протонами производилось на каскадном генераторе КГ -500 НИИЯФ МГУ при средней плотности потока $1,2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ до флюенсов $10^{14} - 16^{16} \text{ см}^{-2}$. Давление в вакуумной камере составляло $\sim 10^{-5}$ торр, температура образцов при облучении не превышала 50°C . Для облучения образцов кислородной плазмой использовался созданный в НИИЯФ МГУ магнитоплазодинамический ускоритель, обеспечивавший среднюю энергию частиц в плазменном пучке около 20 эВ при плотности потока $(1-5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, исследуемые образцы облучались до флюенса $1,3 \cdot 10^{20}$ и $3,3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ [6].

Измерение коэффициентов пропускания пленок выполнено на двухканальном спектрометре Shimadzu UV-3600 с диапазоном 180–3300 нм. Поверхность образцов исследовалась с помощью оптического микроскопа Carl ZEISS AxioImager Alm, атомно-силового микроскопа «ФемтоСкан», сканирующего электронного микроскопа TESCAN LIRA 3, зондовой нанолаборатории NTEGRA Spectra. Для измерения потерь массы использовались микровесы HR-202i.

На первом этапе исследуемые образцы были облучены протонами с энергией 500 кэВ. В результате облучения пленки потемнели за счет образования центров окраски, их цвет изменился от исходного светло-желтого до темно-коричневого. На основании визуального осмотра облученных пленок для дальнейших исследований были отобраны пять образцов: образец 1 – исходный, образцы 2–5 – после облучения протонами с флюенсами $(1,0-7,5) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ с шагом $2,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Рис. 1 наглядно демонстрирует снижение спектрального коэффициента пропускания образцов с ростом флюенса протонов.

Последующее воздействие кислородной плазмы на облученные протонами образцы привело к удалению приповерхностного слоя, содержащего центры окраски, и образованию характерного для полимерных материалов ворсообразного рельефа на поверхности [5]. Облученная поверхность полиимида стала матовой, и ее цвет изменился на желтый.

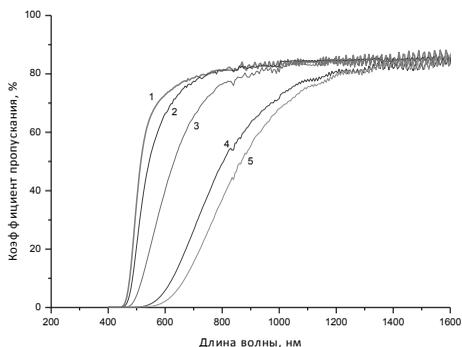


Рис. 1. Спектры пропускания образцов: 1 – необлученный; 2–5 – облученные флюенсами $[см^{-2}]$: (1; 2,5; 5,0; 7,5)· 10^{15} соответственно

Спектры пропускания образцов после их облучения кислородной плазмой показаны на рис. 2. Здесь результаты измерений представлены только в оптическом диапазоне. Для сопоставления на этом рисунке показаны также кривые 1–4 с рис. 1, характеризующие спектральные коэффициенты пропускания исходного образца полиимидной пленки и образцов 2–4, облученных протонами.

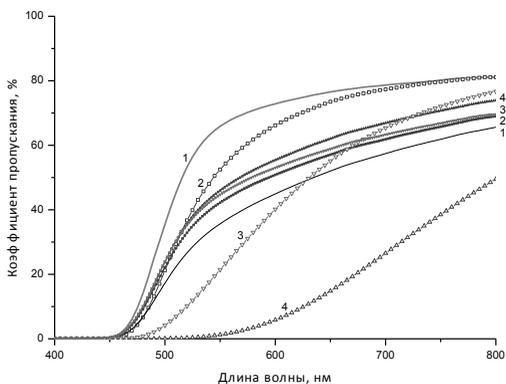


Рис. 2. Спектры пропускания образцов в оптическом диапазоне до (кривые 1–4) и после (1'–4') облучения кислородной плазмой с флюенсом $1,3 \cdot 10^{20} см^{-2}$

Изменение спектрального коэффициента пропускания пленок обусловлено двумя механизмами. Образующийся на поверхности пленки после воздействия кислородной плазмы ворсообразный рельеф усиливает рассеяние света, что снижает коэффициент пропускания полиимидной пленки (кривые 1 и 1'). Для образцов, облученных

протонами, изменение коэффициента пропускания в большей степени обусловлено удалением при воздействии кислородной плазмы приповерхностного слоя, содержащего центры окраски. В результате коэффициент пропускания образцов 3 и 4 увеличился (кривые 3–3', 4–4').

Установлено, что предварительное облучение протонами снижает стойкость полиимида к воздействию кислородной плазмы. Полученные значения массового коэффициента эрозии образцов, облученных протонами, оказались на 10–20% выше, чем для исходной пленки. Полученный результат может быть объяснен изменением структуры приповерхностного слоя полиимида вследствие разрыва ряда химических связей (C–O–C, C = O, C–N) под действием протонов [3]. Для изучения этого эффекта в работе были измерены рамановские спектры исследуемых образцов.

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что при комбинированном воздействии на полиимид протонов и кислородной плазмы возникают специфические эффекты, сложным образом влияющие на свойства материала.

1. В.К. Милинчук, Э.Р. Клишпонт. Гл. 1.7. В кн.: Модель космоса. Т. 2. Москва: КДУ, 2007.
2. С.М. Бреховских, Ю.Н. Викторова, Л.М. Ланда. Радиационные эффекты в стеклах. Москва: Энергоиздат, 1982.
3. J. Shi, Ch. Gong, X. Tian, et al. Applied Surface Science 258 (2012) 3829–3834.
4. R. Li, Ch. Li, Sh. He, et al. Radiation Physics and Chemistry 77 (2008) 482.
5. Z. Iskanderova, J. Kleiman, L.S. Novikov, et al. Astrophysics and Space Science Proceedings 32 (2013) XVIII, 115.
6. V.N. Chernik. Proc. 7th Int. Symp. Materials in Space Environment (1997) 237.

**ФОРМИРОВАНИЕ МОНОЭНЕРГЕТИЧНОГО ИОННОГО ПОТОКА ИЗ
ПЛАЗМЫ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОБРАЗЕЦ
FORMATION OF MONOENERGETIC ION FLUX FROM THE PLASMA TO THE
DIELECTRIC SAMPLE**

Ф.С. Подоляко¹, И.А. Сорокин¹, К.М. Гуторов¹, И.В. Визгалов¹, Е.Г. Шустин²
F.S. Podolyako¹, I.A. Sorokin¹, K.M. Gutorov¹, I.V. Vizgalov¹, E.G. Shustin²

¹ *Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва, Россия,
podolyakofs@gmail.com;*

² *ФИРЭ им.В.А.Котельникова РАН, г. Фрязино, Россия*

The method for producing ion flux with low energy spread for the treatment of dielectric samples is proposed. It is based on plasma potential control for the purpose of maintaining a constant voltage drop between the plasma and surface of the dielectric accumulating a charge. The first experiments on irradiation of dielectric samples in the PR-2 were performed and the energy spectra of ions were measured.

Развитие исследований низкоразмерных полупроводниковых структур требует создания новых технологий, в том числе получения и бездефектной обработки атомно-тонких слоев различных материалов. В обычных плазмохимических ICP реакторах энергия ионов регулируется путем изменения амплитуды высокочастотного синусоидального смещения напряжения на электроде подложки, но результирующая функция распределения энергии ионов (ФРЭИ), как правило, широкая. В работе [1] предложен способ управления средней энергией ионов на электроизолированной поверхности с помощью импульсной модуляции потенциала плазмы. Для приближения к моноэнергетическому ионному потоку требуется программирования формы импульсного напряжения в соответствии со скоростью зарядки поверхности, которая может быть определена экспериментально. Для измерения энергетического распределения ионов используется электростатический энергоанализатор с изолированным источником развертки.

Эксперименты с импульсной модуляцией потенциала плазмы проводились на установке П Р-2 в пучково-плазменном разряде. На рисунке 1 изображена схема измерения потенциала с поверхности диэлектрических пластин. Напряжение на коллекторе 4 модулировалось с помощью биполярного блока питания Керсо ВОР 100-4М, сигнал на котором задавался генератором функциональным Актаком АНР-3122. Генератор сигналов позволяет задавать импульсы любой формы, в частности для экспериментов использовались пилообразные и трапециевидные импульсы. Ионы на образец вытягивались поперек магнитного поля.

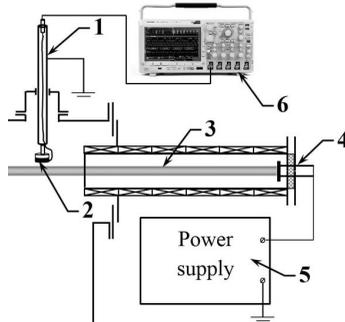


Рис. 1 Схема эксперимента:

1 – электрический ввод, 2 – место крепления образцов/сеточного анализатора, 3 – плазменный шнур, 4 – коллекторная пластина, 5 – система для модуляции потенциала плазмы

В качестве образцов использовались пластины из кремния с никелевым напылением (рис. 2). Сторона с напылением была обращена к плазме, потенциал с нее снимался с помощью прижимного контакта, противоположная сторона пластинки была заземлена. Заземление осуществлялось через двусторонний углеродный скотч. Впоследствии планируется заземлять образец через вплавленный омический металлизированный контакт.

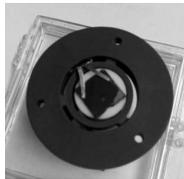


Рис. 2 – Крепление образца из кремния

Образцы закреплялись на электрическом вводе перпендикулярно к плазменному шнуру, ток ионов на образцы регулировался как изменением магнитного поля так и положением зонда относительно плазмы, потенциал снимался с поверхности образца с помощью осциллографа через делитель, потенциал самой плазмы модулировался с помощью генератора импульсов и высокочастотного усилителя.

Для анализа энергетического спектра плазмы снималась тормозная характеристика с помощью многосеточного зонда [2] (рис. 3).

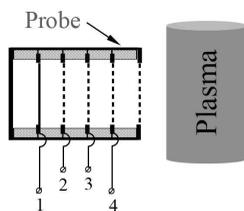


Рис. 3 – Сеточный зонд.

1 – коллектор, 2 – антикатодная сетка, 3 – тормозящая сетка, 4 – ускоряющая сетка

Поскольку основная проблема при проведении измерений многосеточными зондами состоит в определении сопутствующего электронного тока, который, как правило, много больше ионного, для этого на сетку 4 подавалось достаточно большое отрицательное напряжение. На сетку 3 - положительное напряжение для измерения кривой задержки ионного тока на коллектор 1. Сетка 2 находилась под отрицательным смещением по отношению к коллектору для запираания вторично-эмиссионных электронов, выбиваемых с его поверхности.

Получены кривые задержки для аргоновой и водородной плазмы. Отработана методика снятия зависимости потенциала на образце от модулируемого потенциала коллектора. Дальнейшей задачей является подбор параметров разряда, обеспечивающих моноэнергетичность ионного потока на образец.

1. Shustin E.G., Isaev N.V., Klykov I.L., Peskov V.V., Vacuum 2011, V.85 P. 711-717.

2. Давыденко В.И., Иванов А.А., Вайсен Г. Экспериментальные методы диагностики плазмы. Лекции для студентов физического факультета. Ч.1. - Новосибирск: НГУ, 1999. - 148 с.

INTERACTION OF LITHIUM-DEUTERIUM FILMS WITH ATMOSPHERIC GASES

A.S. Popkov, S.A. Krat, Yu.M. Gasparyan and A.A. Pisarev

National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, Russia, e-mail: popkov.alexey.s@gmail.com;

A choice of plasma-facing materials is one of the key issues in thermonuclear fusion reactor design. Lithium as an element with the low atomic number is a promising material for plasma-facing components (PFC) in fusion installations and a number of experiments at tokamaks already demonstrated many positive effects on plasma operation [1,2]. Lithium can be used for conditioning, PFC on the base of capillary porous system with liquid lithium are also considered. In any way, one can expect lithium co-deposition with hydrogen isotopes at the surface of PFC and at remote areas. Lithium as a good getter can accumulate high amount of hydrogen isotopes (deuterium, tritium) that can be a problem from the safety reason. Deuterium retention and thermal desorption from lithium films formed in plasma discharge were investigated in this work.

Deuterium accumulation in lithium films has been investigated in our previous work [3]. The films were deposited in magnetron discharge in deuterium with lithium cathode. The deuterium content in the films was up to 20 atomic percents. Thermal desorption spectroscopy (TDS) spectra of Li-D films showed two sharp peaks of D_2 (4th mass) and HD (3rd mass) desorption with maxima at 710 K and 850 K. Similar peaks were observed in other works [4], including TDS of a tokamak limiter [5]. After prolonged interaction with air at room temperature Li-D films lost the most part (or even all) of deuterium. Recently, changes in TDS spectra of deuterium release from Li-D films after interaction with oxygen were investigated also in [6].

This work describes further investigations of interaction between Li-D films and individual atmospheric gases (nitrogen, water vapor) in order to clarify low-temperature deuterium desorption mechanisms.

The MD-2 setup was used for experiments. This setup consists of two vacuum chambers with separate pumping system (fig. 1). Deposition of Li-D films in magnetron discharge is performed in the first one (deposition chamber). Thermal desorption spectroscopy of Li-D films is performed in the second chamber (TDS chamber). The sample can be moved from one chamber to another using a linear feedthrough without exposing the deposited layers to

air. A system of diaphragms prevents deposition on the sample holder. Gas composition is measured by a quadrupole mass-spectrometer (QMS) in the TDS chamber and in the deposition chamber using a calibrated gas leak. The setup was described in more detail in [3].

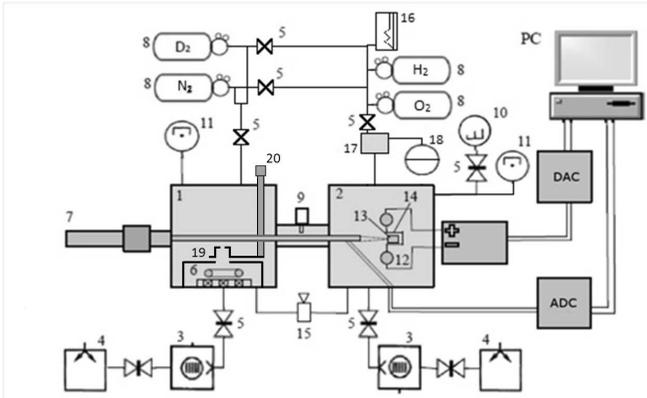


Fig.1. The scheme of the experimental setup: (1) deposition chamber, (2) TDS chamber, (3) Turbomolecular pump, (4) membrane forvacuum pump, (5) valve, (6) magnetron, (7) linear feedthrough, (8) gas cylinder, (9) transfer valve, (10) quadrupole mass-spectrometer, (11) vacuum gauge PKR-251, (12) cooled current leads, (13) sample, (14) tungsten heater, (15) gas leak, (16) water vapor source, (17) calibrated volume, (18) capacitance gauge, (19) diaphragm system, (20) rotary feedthrough

A new fully-metal gas inlet system was constructed for the present series of experiments. This system allows to inlet up to five different gases. The gas inlet system is connected to the TDS chamber through a leak valve and to the deposition chamber through mass flow controllers. To inlet water vapor a thermochemical source based on calcium hydroxide decomposition (the same as used in [7]) was developed.

Exposure of deposited Li-D films was performed in two different ways. Firstly, the films were exposed to various gases in the deposition chamber. In this case, together with the sample gases interact also with lithium films deposited on the surrounding walls. Another way is interaction inside the TDS chamber. In this way gases interact only with the sample, but the maximum pressure is limited by QMS operation conditions.

Interaction of the Li-D film with the water vapor inside the deposition chamber at the pressure about 10^{-1} Pa is illustrated by fig.2.

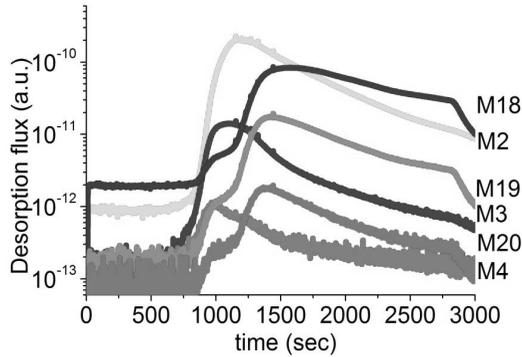


Fig.2. Fluxes of deuterium containing compounds released from Li-D film at the deposition chamber walls during water vapor admission vs time

Desorption of deuterium started immediately after water vapor admission. Additionally, one can see an intensive release of hydrogen. The water pressure grew with a significant delay. This is a clear evidence of intensive reaction of lithium with water resulting in hydrogen formation. Similar behaviour was observed in the air, where the film was changed very quickly. After some time the water pressure rise speeds up, deuterium release continues during this period, but later deuterium flux decreases to the background level.

After exposure in water vapor the sample was moved to the TDS chamber to examine the deuterium amount in the films. Fig.3 presents TDS spectra of 4th mass for experiments with immediate TDS, TDS after 3 day long atmospheric exposure and TDS after 30 minutes water vapor exposure.

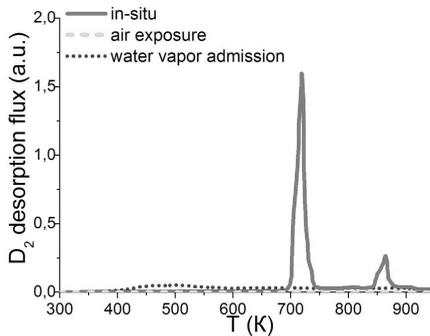


Fig.3 TDS spectra of 4th mass: solid line - immediate TDS, dashed line - after atmospheric exposure for 3 days, dotted line - after 30 minute interaction with water vapor

One can see that even short-time interaction with water vapor leads to release of a large portion of deuterium from the Li-D films. There is no typical for Li-D peaks at the spectrum. However, some deuterium was still inside film.

A similar experiment with nitrogen demonstrated also small increase of deuterium release, but the most part of deuterium released in form of water molecules. The reason can be the residual water vapor pressure leading to complex reactions between lithium, nitrogen and water vapor. To eliminate the effect of water the sample with Li-D film was again exposed in increased pressure of nitrogen (about 10^{-5} mbar), but in the TDS chamber. Fully-metal gas inlet system was used in this experiment. Deuterium release was not detected at the room temperature. Deuterium started to desorb at elevated temperatures, however this release was almost identical to desorption without nitrogen.

The work was supported by Russian Foundation for Basic Research (Project № 14-02-31033).

1. S. Mirnov, J. Nucl. Mater., 390–391 (2009) 876-885.
2. A.V. Vertkov, I.E. Lyublinski, F. Tabares, E. Ascasibar, Fusion Engineering and Design, 87 (2012) 1755-1759.
3. S.A. Krat, Yu.M. Gasparyan, A.S. Popkov, A.A. Pisarev, Vacuum, 105 (2014) 111-114.
4. A.B. Martín-Rojo, et al., Fusion Engineering and Design, 89 (2014) 2915-2918.
5. Lyublinski I.E., et al. Problems of Atomic Science and Technology, “thermonuclear fusion” (in russian) 4 (2007) 13-44.
6. C.H. Skinner, et al., Journal of Nuclear Materials, 438 (2013) 647-S650.
7. V. Kurnaev, et al. Fusion Engineering and Design. 88 (2013) 1414.

VAPOUR SHIELDING OF SOLID TARGETS EXPOSED TO HIGH HEAT FLUX

A.A. Pshenov^{1,2}, A.A. Eksaeva¹, S.I. Krashennnikov^{1,3} and E.D. Marenkov¹

¹*National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Kashirskoe Hwy. 31, Moscow 115409, Russian Federation,*

²*NRC "Kurchatov Institute", Kurchatova Pl. 1, Moscow 123182, Russian Federation*

³*University of California at San Diego, 9500 Gilman Dr., La Jolla, CA 92093-0411, USA
e-mail: pshenov.andrey@gmail.com*

The thickness of a Tungsten monoblocks composing future ITER divertor is supposed to be 8 mm only. Severe erosion caused by a high heat fluxes during transients, such as Type I ELMs and disruptions, therefore is a limiting factor to PFCs lifespan. Thermal loads over the range of $Q = 0.5 - 2 \text{ MJ/m}^2$ on the timescale of $\tau = 0.3 - 0.6 \text{ ms}$ are expected during Type I ELMs. Even larger heat fluxes, of the order of $Q = 0.5 - 5 \text{ MJ/m}^2$ are expected during thermal quench stage of disruption lasting approximately $\tau = 1 - 3 \text{ ms}$ [1]. Under the influence of the extreme heat fluxes serious surface modification and cracking of the Tungsten monoblocks is anticipated [2]. Moreover, melting of a thin surface layer is likely. Melt motion contributes seriously to the material erosion [3]. The other sources of erosion are melt splashing, in form of a droplet ejection, and stationary evaporation [4]. These mechanics lead to a cold dense secondary plasma region formation near the irradiated surface. Intense re-radiation of the incident plasma flow energy in the secondary plasma layer results in a significant reduction of the heat flux reaching the target surface [5]. Accounting for this vapour shielding effect is essential to estimate the surface erosion properly. Predicting the divertor plates lifespan therefore requires deep understanding of all the processes mentioned and their interplay.

A number of complicated numerical codes aimed at the erosion calculations has been developed over the years. These include MEMOS code [6] focused primarily on the melt motion modelling, FOREV-2 [7], TOKES [8] and HEIGHTS [9] that specialize in the vapour shielding studies. Straightforward calculations of the Tungsten target erosion, however, require simultaneous treatment of the melt motion, the droplet ejection and the vapour shielding problems. Moreover, the last one include overwhelming radiation transport calculations. Therefore, none of the presently developed codes is capable of the precise Tungsten target erosion modelling. On the other hand, complex nature of these codes overshadows underlying physics and does not allow for the qualitative estimations. Hence, simple models are needed, capable of indicating the crucial parameters the processes responsible for the target erosion depend upon.

In the present work a simple model is proposed capable of reproducing one of the key features of the vapour shielding, namely the saturation of the energy absorbed by the target. Approximate analytical solution is derived indicating the incident plasma flow and the material parameters the energy consumed by the target depends upon. The Model is validated against the experimental data obtained at MK-200 pulse plasma accelerator.

We consider a one-dimensional vapour shielding problem. The incident plasma is coming to the target surface resulting in the heat flux:

$$q(t) = -q_0(t) - E_{rad} \int_0^t j_{ev}(T_s) dt' \quad (1)$$

The first term on the right side of equation (1) $q_0(t)$ represents the heat flux associated with the incident plasma flow. The second term $q_{rad}(t) = E_{rad} \int_0^t j_{ev}(T_s) dt'$ models the vapour shielding effect. Exact value of $q_{rad}(t)$ can be found through the secondary plasma radiation transport calculations. In our model we simply assume that the re-radiated power is directly proportional to the amount of the evaporated material N_{ev} , $q_{rad} = E_{rad} N_{ev}$. Here E_{rad} is an effective coefficient that can be interpreted as the radiation power of the individual target material ion. $j_{ev}(T_s)$ is a target material evaporation rate. We consider a stationary evaporation process only (i.e. neglect the droplet ejection contribution, if there is any). Therefore, the evaporation rate can be written as following:

$$j_{ev}(T_s) = \frac{C_1}{\sqrt{T_s}} \exp\left(-\frac{E_{ev}}{T_s}\right) \quad (2)$$

Here C_1 is the thermodynamic constant associated with the target material given, E_{ev} is the specific material evaporation energy, T_s is the surface temperature.

We now have to solve a thermal conduction equation for the heat transfer inside the target sample:

$$C_p(T) \rho(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (\kappa(T) \frac{\partial T}{\partial x}) \quad (3)$$

Here $\rho(T)$, $\kappa(T)$ and $C_p(T)$ are the target material density, thermal conductivity and thermal capacity respectively. $T(x,t)$ is the temperature and x is the distance from the target surface. This equation is supplemented with boundary conditions.

$$\kappa(T) \frac{\partial T_s}{\partial t} = -q_0(t) - E_{rad} \int_0^t j_{ev}(T_s) dt' \quad (4)$$

$$T(l) = const \quad (5)$$

With some simplifications, the approximate analytical solution to the system can be derived. It yields the following expression for the energy absorbed by the target (see ref [10] for more details):

$$Q_{abs} \approx \sqrt{\pi \rho C_p \kappa \tau_{pulse}} \frac{E_{ev}}{2 \ln(G_*)} \quad (6)$$

Here $G_* = \sqrt{\frac{\pi \kappa^2}{4 \alpha t_0}} \frac{E_{ev}}{q_0}$. One can see that the saturation value of Q_{abs} depends on the pulse

duration and thermodynamic properties of the target material only. It is virtually independent of the vapour shield dynamics and the radiation transport details.

The model was validated against the experimental data obtained at the MK-200 pulse plasma accelerator. For that purpose, the system of equations (3-5) was solved numerically. Dependence of the energy absorbed by the target on the impact heat loads is presented in Fig.2. Calculations indicate a linear growth of Q_{abs} with the impact heat load up to the value of approximately 0.5 MJ/m^2 . The vapour shield formation threshold is then crossed and Q_{abs} saturates quickly. One can see from Fig.2 that the model proposed is in a reasonable agreement with the experiment not only qualitatively but also quantitatively.

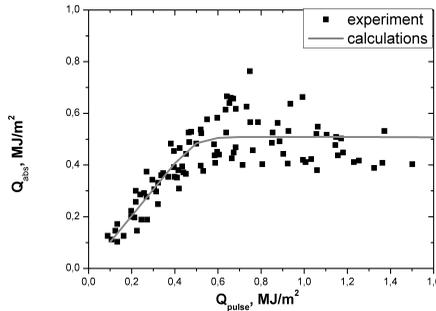


Fig. 2. The energy absorbed by the Tungsten target over the energy stored in the incident plasma. Dots represent the experimental data obtained on MK-200 pulse plasma accelerator; solid curve represents the result of numerical calculations performed using the described model.

The described model indicates that the saturation value of the energy absorbed by the target depends weakly (logarithmically) on the details the vapour shield dynamics, the details of the radiation transport and incident heat flux value. This is understandable as the sharp

evaporation rate dependence on the surface temperature dominates those. The target erosion, on the other hand, depends on the shielding details. It can be illustrated with the simple model described. Indeed the complete shielding takes place if $q(t) = -q_0 + E_{rad} N_{ev} = 0$. Therefore, the amount of the evaporated material can be estimated as $N_{ev} = \frac{q_0}{E_{rad}}$. Thus, the amount of the evaporated material depend strongly on the E_{rad} that represents the radiation transport details and the vapour shield dynamics in the described model. Hence, one can conclude that matching the energy absorbed is rather pointless in terms of validating the vapour shielding models against the experiment. Since the energy absorbed is virtually independent of some model details, which are, however, crucial for the prediction of the amount of the evaporated material.

1. A. Loarte et al., in: Proceedings of the 21st IAEA Conference Chengdu, 2006, ISBN:92-0100907-0/ISSN 0074-1884 (16–21 October).
2. I.E. Garkusha, A.N. Bandura, O.V. Byrka et al., Journal of Nuclear Materials, 386-388 (2009) 127.
3. I.M. Poznyak, N.S. Klimov, V.L. Podkovyrov, Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion, 4 (2012) 23.
4. I.E. Garkusha, V.A. Makhilaj, V.V. Chebotarev et al., Journal of Nuclear Materials, 390-391 (2009) 814.
5. V.I. Tereshin, A.N. Bandura, O.V. Byrka et al., Plasma Physics and Controlled Fusion, 49 (2007) A231.
6. B. Bazylev, H. Wuerz, Journal of Nuclear Materials, 307-311 (2002) 69.
7. H. Würz, S. Pestchanyi, I. Landman, B et al., Report of Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA-6198, 1999.
8. I.S. Landman, Report of Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA-7496, 2009.
9. A. Hassanein and I. Konkashbaev, Journal of Nuclear Materials, 273 (1999) 326.
10. S.I. Krasheninnikov, A.Yu. Pigarov and Wonjae Lee, Plasma Physics and Controlled Fusion, 57 (2015) 044009.

СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

THE PURIFICATION METHODS OF POLYCRYSTALLINE SILICON FOR SOLAR CELLS

Т.Д. Раджабов¹, А.М. Назаров², С.В. Ковешников²,
T.D. Radjabov¹, A.M. Nazarov², S.V. Koveshnikov²,

¹ТУИТ, г. Ташкент, ул. А.Тимура, 108, nazarov_58@rambler.ru, koveshnikov_s@mail.ru

²ТГТУ, г. Ташкент, ул. Университетская, 2

The ways of purification of silicon. After recrystallization radial gradient impurity displaces the ingot surface. Vacuum version of the method also makes it possible to reduce the concentration of volatile impurities.

В настоящее время интенсивно разрабатываются новые технологии производства «солнечного» кремния, в том числе основанные на «физических» и «химических» методах очистки [1-2]. Основой физических методов очистки кремния являются направленная кристаллизация и вакуумная дистилляция. Вакуумная дистилляция применима только к легколетучим примесям, что ограничивает ее применение.

Метод направленной кристаллизации (зонной плавки) основан на вытеснении примесей из растущего кристалла в остаток расплава. Метод направленной кристаллизации потенциально дает высокую степень очистки за один проход (более чем 100 раз) за исключением очистки от примесей, с малым коэффициентом распределения - кислорода, германия, бора, фосфора и мышьяка.

Основной недостаток этого метода состоит в возрастании концентрации примесей в конце процесса кристаллизации. Концентрация примесей в остатке расплава настолько возрастает, что в кристалле их становится слишком много. Причем этот недостаток особенно сильно проявляется при большой исходной концентрации примесей, характерной для технического кремния.

Значительный эффект в улучшение качества поликремния может оказать легирование исходного технического кремния в процессе перекристаллизации элементами VI группы [3]. Предполагается, что механизм влияния такого легирования - образование нейтральных молекулярных комплексов металл-халькоген внутри решетки кремния или преципитатов того же состава на границах зерен.

Известно, что по комплексу своих свойств наиболее вредными являются примеси металлов переходных групп с большими коэффициентами диффузии [2].

Примеси можно классифицировать по степени их влияния:

- Почти нейтральные (допустимая концентрация 10^{-6}) – углерод, кислород, азот, германий, олово, калий.

- Слабо влияющие (до 10^{-7}) – точечные дефекты структуры, натрий, серебро, медь, никель, цинк, магний, кальций, бор, алюминий, фосфор, мышьяк, сурьма.

- Сильно влияющие (до 10^{-8}) – железо, кобальт, хром, марганец.

- Очень сильно влияющие (до 10^{-9}) – титан, ванадий.

Очистка технического кремния от примесей двух последних групп должна быть предельно возможной, а наилучший метод очистки – кристаллизационный (коэффициент распределения этих примесей – не хуже 10^{-5}). Одновременно произойдет очистка и от примесей 2 группы, за исключением бора [2].

Для изготовления солнечных элементов используется технология тигельной перекристаллизации расплава кремния «солнечного» качества. При этом из-за быстрой кристаллизации и необходимости получения однородного материала собственно кристаллизационной очистки исходного кремния практически не происходит [2].

В [5] был предложен новый вариант кристаллизационной очистки кремния (рис.1, а), а в [6] его вакуумный аналог (рис.1,б).

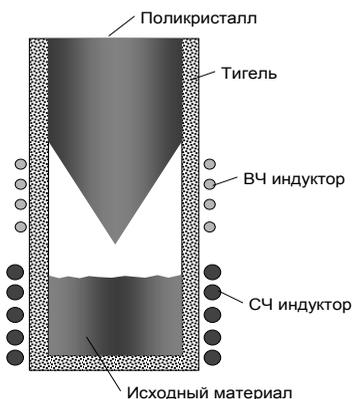
Чтобы эффективность процесса перекристаллизации не менялась со временем, необходимо отводить остаток расплава к боковой поверхности слитка. Этот прием позволит создать условия для непрерывного протекания процесса очистки. Такие условия можно получить, используя кристаллизационную установку с дополнительным подогревом расплава ВЧ индуктором, тем самым создавая значительную кривизну фронта кристаллизации и интенсифицируя тепло-массообмен в наружных боковых областях зоны кристаллизации (рис.1,а).

В этих условиях градиент температуры в области кристаллизации будет иметь радиально-осевой характер, следовательно, фронт кристаллизации может иметь практически коническую форму. Примеси в процессе кристаллизации будут вытеснены к наружной поверхности слитка, где затем могут быть удалены механической и химической обработкой.

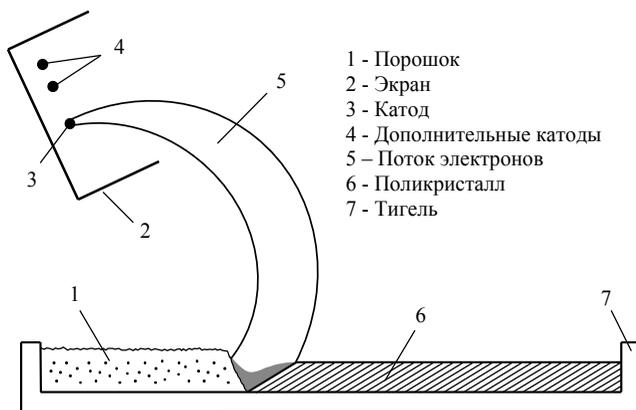
Тепловой поток от тепла кристаллизации, направленный по оси слитка, резко уменьшит осевой градиент температуры в затвердевшей части слитка, и соответственно количество образующихся структурных дефектов [4].

Степень очистки всей центральной части слитка может быть практически равна коэффициенту распределения примеси, что недостижимо в обычной технологии зонной

очистки. Однако использовать в качестве исходного сырья нерафинированный технический кремний невозможно из-за высокого содержания бора.



а - перекристаллизации поликремния с радиальным градиентом температуры



б - вакуумный вариант перекристаллизации поликремния.

Рис. 1. Варианты перекристаллизации поликремния

Бор можно удалить окислением расплава кремния кислородсодержащей плазмой за счет образования легколетучих оксидов бора [2]. Методы, основанные на обработке расплавов высокопроизводительны, однако в них имеется большая опасность повторного загрязнения расплава материалом тигля.

Методы выщелачивания примесей из порошка кислотами непригодны для удаления бора. В связи с этим представляет интерес физико-химический способ очистки порошкообразного кремния, описанный в [7].

Для случая удаления бора этот способ необходимо модифицировать путем использования для активации физико-химических реакций электрокипящего слоя, а в качестве источника активного газа - раствора хлорида и фторида аммония в воде.

Для увеличения коэффициента диффузии бора в твердом кремнии необходима высокая температура процесса, но не превышающая температуры его плавления.

Электрокипящий слой, в отличие от других методов нагрева и перемешивая, обладает свойством саморегулировки объемного тепловыделения, тем самым позволяет точно регулировать температуру процесса вблизи температуры плавления кремния. Применение паров воды приводит к быстрому окислению бора и кремния на поверхности кремниевых частиц, а наличие HCl и HF – к удалению примесей металлов и оксидов с поверхности.

Низкая плотность кремния позволяет получить эффект «кипящего» слоя в условиях вакуума (при давлении порядка 100торр) и тем самым понизить необходимые рабочие напряжения на электрокипящем слое.

Если поддерживать гранулометрический состав исходного порошка кремния однородным, то можно организовать непрерывный процесс очистки, так как очищенные частицы будут значительно легче загружаемых, и будут выноситься потоком газа из зоны очистки.

1. Непомнящих А. И., Красин Б.А., Васильева И.Е., Елисеев И.А., Еремин В.П., Федосенко В.А., Синицкий В.В. Кремний для солнечной энергетики. Известия Томского политехнического университета, 2000, том 303, вып.2, с. 176-190.
2. Елисеев И.А. Кремний для солнечной энергетики - [www. si-2010.unn.ru/docs/presentations /06/7_Елисеев.ppt](http://www.si-2010.unn.ru/docs/presentations/06/7_Елисеев.ppt).
3. Бахадырханов М.К., Илиев Х.М., Тачилин С.А. Влияние дополнительного легирования серой на параметры кремниевых солнечных элементов. Гелиотехника, 1997, № 4, с. 73-75.
4. Таджиев А.А. Исследование тепловых условий при бестигельной зонной плавке соединений бета-бора// Труды IV респуб. конф. по физической электронике, Ташкент, 2005, с.76.
5. Ковешников С.В., Мочалов А.И. Направленная перекристаллизация Si с радиальным характером кристаллизационного градиента//Труды VI Международной конференции по физической электронике. Ташкент, 2013.-254 с.155.
6. Ковешников С.В., Назаров А.М. Вакуумный способ очистки поликристаллического кремния для солнечных элементов//Труды XXI научн.-техн.конф. «Вакуумная наука и техника».г.Сочи, Россия, 2014, с. 133-135.
7. Викторovich З.В., Семенович С.Д., Калистратович Л.А., Александрович Л.П. Способ очистки порошкообразного кремния/ Патент RU 2388691.

ИОННО-СТИМУЛИРОВАННОЕ ОСАЖДЕНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

ION ASSISTED DEPOSITION OF THE MULTILAYER METAL COATS

Т.Д. Раджабов, А.И. Камардин, А.А. Симонов, З.Т. Хакимов
T.D. Radjabov, A.I. Kamardin, A.A. Simonov, Z.T. Khakimov

*СКТБ при Институте Ионно-Плазменных и Лазерных Технологий АН РУз
Академгородок, 100125, Ташкент, Узбекистан, Auutor@mail.ru*

Magnetron and additional devices are developed for deposition of the structural coats from metals and alloys. These devices allow to handle group planetary moving samples with supply on them voltage. Testing show possibility of increase of adhesion of coats in 2-5 times. The studies fabricated coats displayed possibility of use of conducting coatings on polymers in the capacity of protective screens.

Для осаждения функционально-ориентированных покрытий, в том числе многослойных проводящих, защитно-декоративных, коррозионно-стойких широко используются ионно-плазменные технологии, методы магнетронного распыления и оптимальная для конкретного технологического процесса вакуумная оснастка [1-4].

Для реализации возможности нанесения ряда многослойных металлических покрытий на металлические и полимерные изделия магнетронными методами с дополнительной ионной обработкой были разработаны устройства, взаимное расположение которых в вакуумной камере приведено на рис. 1.

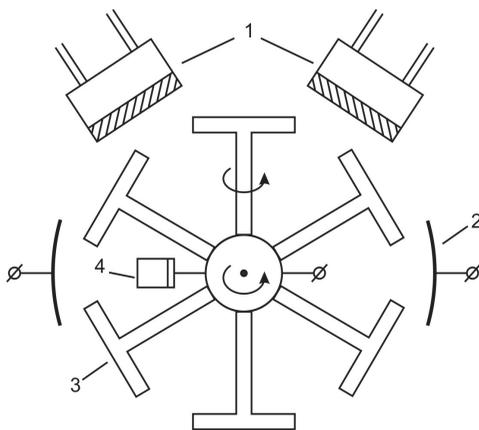


Рис. 1 Взаимное расположение устройств в вакуумной рабочей камере установки
1-устройства распыления, 2-разрядные электроды, 3-планетарная оснастка, 4-электродвигатель.

Устройства размещались в модернизированных вакуумных рабочих камерах установок УВН-75 или ВУ-2М со стандартными средствами получения и измерения вакуума, дополнительными натекателями и линиями рабочих газов, вводами высокого напряжения и движения в вакуум.

Устройства магнетронного распыления состояли из магнитопровода диаметром около 100 мм с центральным цилиндрическим постоянным магнитом (сплав ЮНДК). В собранном виде на лицевую часть магнитопровода припаивалась тонкая (0,5 мм) медная пластина и на тыльную сторону трубки водяного охлаждения. При температурах пайки до 200-220 °С свойства магнитной системы практически не изменялись, таким образом магнетрон не имел резиновых прокладок.

Это также позволяло использовать в качестве распыляемого катода тонкие диски практически из любых материалов и легко менять их непосредственно в камере установки. Блок управления и питания обеспечивал регулируемое напряжение на катодном узле 300-700 В при токах нагрузки до 3,0-3,5 А, защиту от токовых перегрузок и индикацию режимов работы.

Два дополнительных разрядных электрода представляли собой изогнутые титановые пластины размером до 150x200 мм, на которые подавалось плавно регулируемое постоянное или переменное напряжение до 1000-1200 В при токах нагрузки до 500 мА. Расстояния от магнетронов и разрядных электродов до оснастки составляли соответственно 120-200 мм и 100-150 мм.

Оснастка из нержавеющей стали позволяла закреплять группу образцов на диски или многоугольные пластины (6 шт.) размером до Ø 250 мм и осуществлять планетарное движение пластин в камере. Скорость вращения оснастки за счет двигателя ДПМ с редуктором плавно регулировалась в диапазоне 2-15 об/мин., при полном обороте расположение образцов не повторялось, что увеличивало равномерность обработки. На оснастку через электрический ввод подавалось регулируемое отрицательное напряжение до -300 В.

Как показали исследования, во время работы магнетронных источников при давлениях технического аргона порядка 0,2-0,4 Па ток на оснастку и образцы составляет 300-800 мА при нулевом потенциале. С ростом отрицательного потенциала на оснастке при напряжениях порядка 20-35 В ток был близок к нулю, а затем возрастал, достигая 100-300 мА уже при напряжениях 50-60 В.

Ток на оснастку возрастал пропорционально росту тока разряда магнетронного источника. Однако дальнейший рост напряжения на оснастке (свыше -100 В) не

приводил к заметному росту тока (ток увеличивался на 10-20%), при этом появлялись микродуговые разряды. Для диэлектрических образцов ток был существенно меньше, но затем возрастал с ростом толщины металлических покрытий. Время осаждения покрытий толщиной порядка 100-200 нм составляло 2-3 минуты на все обрабатываемые образцы. Температура образцов во время обработки не превышала 100 °С.

Сочетание предварительной обработки оснастки с образцами в плазме газового разряда (остаточных газах или аргоне) и ионной обработки поверхности за счет подачи напряжения порядка -100 В при работе устройств распыления существенно изменяли параметры формируемых металлических покрытий. Так при прочих равных условиях (одинаковой предварительной химической обработке и сушке) адгезионная прочность покрытий из сплава Zr-Nb или Ta толщиной порядка 1,0 мкм на керамических подложках и глазурованном фарфоре и искусственных камнях увеличилась в 2-3 раза, кроме того резко уменьшилось количество дефектов (проколов в сплошном покрытии). Еще больше возростала стойкость покрытий при использовании Сг подслоя толщиной порядка 0,1 мкм. Аналогичная картина наблюдалась при нанесении отражающих декоративных покрытий из Al и его сплавов на небольших плоских стеклах.

При нанесении защитных стойких покрытий Сг толщиной 0,3-1,5 мкм на ряд стальных инструментов и штамповую оснастку также наблюдался рост адгезионной стойкости в 2 раза и стойкости к механическому износу в 3-5 раз. Кроме того, многократно (≥ 10 раз) возростала коррозионная стойкость обработанных изделий.

При нанесении проводящих (Cu, сталь 12Х18Н9Т) 2-4 слойных покрытий общей толщиной до 5-6 мкм на полимерные материалы, в частности полистирол и пластики с лаковым планаризирующим слоем решающую роль для стойкости покрытий играла предварительная обработка (химическая очистка, сушка, время и условия хранения), а также ионно-плазменная обработка при формировании покрытий. Была исследована возможность применения таких покрытий в качестве электромагнитных экранов на ряде изделий из полимерных и композиционных материалов.

1. А.А. Соловьев, Н.С. Сочугов, К.В. Оскомов Ионно-плазменные методы нанесения тонких пленок. LAP Lambert Academic Publishing: 2011, 196 с.
2. В.Т. Барченко, Ю.А. Быстров, Е.А. Колгин, Ионно-плазменные технологии в электронном производстве.- СПб., Энергоатомиздат, 2001, 332 с.
3. Е.В.Берлин, С.А. Двинин, Л.А. Сейдман, Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пленок.- М., Техносфера, 2007.
4. Е. Н. Котликов, В. А. Иванов, В. Н. Прокашев, А. Н. Тропин Оптимизация оснастки вакуумной камеры при изготовлении оптических покрытий.- Научное приборостроение, 2010, т.20 № 1, с. 59-64.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СТАЦИОНАРНОЙ ПЛАЗМЫ С
ВОЛЬФРАМОМ**
RESEARCH OF STEADY-STATE PLASMA INTERACTION WITH TUNGSTEN

Б.К. Рахадиллов, Т.Р. Туленбергенов, И.А. Соколов, Д.А. Гановичев
B.K. Rakhadilov, T.R. Tulenbergenov, I.A. Sokolov, D.A. Ganovichev

*Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, г. Курчатов, Казахстан,
bor1988@mail.ru*

In the article was carried out investigation of the plasma interaction with tungsten in plasma beam installation. It was established that intensity of tungsten destruction depends on the duration of irradiation. The main factors which affect the change in the microhardness tungsten under the influence of plasma beams were defined.

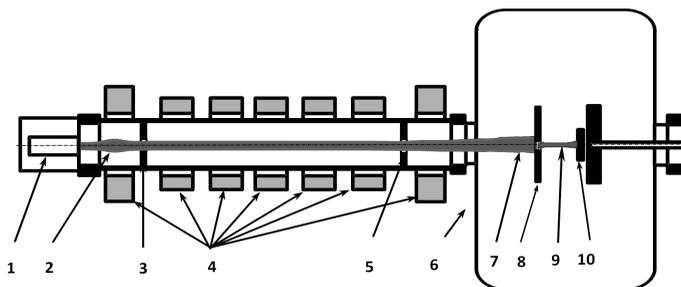
Результатом воздействия плазмы на материал является распыление и испарение материала, изменены я структуры и фазового состояния материала, образование на поверхности новых химических соединений и т.д. Таким образом, изучение процессов, происходящих при взаимодействии плазмы с материалами, представляет научный и практический интерес, как для исследований в области физики плазмы и проблемы управляемого термоядерного синтеза, так и с точки зрения изучения элементарных физических процессов, происходящих при воздействии на поверхность твердого тела потоков корпускулярных излучений, при которых активируются радиационно - стимулированные эффекты [1, 2]. Сложность и многофакторность взаимодействия плазмы ТЯР с материалами, а также дороговизна натурных испытаний на полномасштабных установках, определяют необходимость экспериментального моделирования с использованием малых специализированных имитационных установок [3]. Получение надежной базы данных для материалов, контактирующих с плазмой, моделирование эффектов воздействия плазмы на поверхность и конструкционных и экранных материалов в термоядерном реакторе с помощью имитационной установки являются весьма актуальными материаловедческими задачами.

В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы является исследование взаимодействия плазмы с поверхностью вольфрама в плазменно-пучковой установке.

Экспериментальное исследование взаимодействия плазмы с поверхностью вольфрама было проведено на имитационном стенде с плазменно-пучковой установкой [4]. Плазменно-пучковая установка представляет собой генератор стационарной

плазмы, в котором для получения плазмы используется плазменно-пучковый разряд. Схема установки приведена на рисунке 1. Установка обеспечивает получение следующих параметров плазменного потока : диаметр плазменного потока перед мишенью – до 30 мм; напряженность магнитного поля , создаваемая на оси ЭЛП – 0,1 Тл; величина тока в плазме около 400 мА; плотность потока плазмы в пучке – до 10^{22} м⁻²·с⁻¹; электронная температура плазмы – до 100 эВ. Максимальная мощность электронной пушки составляет 30 кВт.

Принцип работы установки состоит в следующем. Электронная пушка формирует аксиально-симметричный электронный пучок. Электронный пучок взаимодействует с рабочим газом в разрядной камере, образуя плазменный пучок. Фокусировка электронного и плазменного пучков происходит в разрядной камере при помощи электромагнитной системы. Электромагнитная система, представляющая собой систему катушек, создает продольное магнитное поле в разрядной камере. Снижая или увеличивая электрический ток, протекающий по электромагнитным катушкам, снижается или увеличивается напряженность магнитного поля в камере плазменно-пучкового разряда, которая в свою очередь влияет на диаметр пучка. Плазменный разряд падает на образец и испытываемого материала, который размещен на мишенном устройстве в камере взаимодействия. Схема плазменно-пучковой установки приведена на рисунке 1.



1 – электронная пушка; 2 – камера плазменно-пучкового разряда; 3,5 – диафрагма;
4 – электромагнитные катушки; 6 – камера взаимодействия; 7 – плазменно-пучковый разряд;
8 – коллектор; 9 – плазменный пучок; 10 – мишень (образец).

Рисунок 1- Схема плазменно-пучковой установки

В соответствии с поставленными задачами в качестве объекта исследования был выбран поликристаллический вольфрам марки СВИ-1. Образцы для испытания были вырезаны на электроэрозионном станке в виде цилиндра диаметром 10 мм и высотой

5мм. Перед облучением образцы шлифовали и полировали. Основные параметры облучения: рабочий газ – гелий, давление газа в режиме плазменно-пучкового разряда составило 2×10^{-3} Тор, время облучения – 120 и 360 мин. Мощность электронного пучка составила 450 Вт. (ускоряющее напряжение 5 кВ, ток пучка 90 мА). Состав остаточных газов в камере взаимодействия контролировался масс-спектрометром CIS100.

Исследование структуры вольфрамового образца до испытания проводили при помощи оптического микроскопа OLIMPUS BX41M и растрового электронного микроскопа JSM-6390, оснащенного приставкой энергодисперсионного анализа. Микротвердость поверхностных слоев образцов вольфрама до и после облучения измеряли методом вдавливания алмазного индентора на приборе ПМТ -3М при нагрузке 50 г и выдержке под нагрузкой 10 с.

В результате проведенных работ, установлено, что при стационарном облучении плазмой поверхность вольфрама разрушается. Степень разрушения зависит от длительности облучения. Облучение стационарной плазмой длительностью 360 мин приводит к формированию структурных нарушений поверхности вольфрама: появлению мелких пор и микротрещин. При облучении стационарной плазмой в течение 120 мин на поверхности вольфрама отсутствуют какие-либо дефекты в виде трещин и пор. Определено, что микротвердость поверхности образца вольфрама в исходном состоянии составила 2700 МПа. После облучения плазмой продолжительностью 120 мин микротвердость увеличилась до 3350 МПа, а затем при дальнейшем облучении продолжительностью до 360 мин микротвердость снизилась до 2900 МПа. Повышение микротвердости после плазменного облучения, возможно, связано с появлением дефектной дислокационной структуры за счет бомбардировки ионами гелия. А снижение микротвердости с повышением продолжительности облучения до 360 мин, видимо, связано с появлением мелких пор, блистеров и микротрещин.

[1] A.Makhankov, V. Barabash, I. Mazul, D. Youchison. Performance of the Different Tungsten Grades under Fusion Relevant Power Loads, *Journal of Nuclear Materials*, 290-293 (2001), pp 117-1122.

[2] Диденко А.Н., Лигачев А.Е., Куракин И.Б. Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов. М.: Энергоатомиздат, 1987. - 184 с.

[3] Рогов А.В., Вуколов К.Ю. Моделирование условия распыления в ИТЭР с использованием магнетронной установки. Методика и режимы распыления // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез*. 2005. - Вып. 1. - С. 9-25.

[4] Стенд имитационных испытаний в сопровождение исследований на токамаке КТМ (СИИ-КТМ): итоговый отчет: 85-3-021-129: Ч.1.– М.: МИФИ, 2005.– 46 с.

РЕГУЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДОСМАЗОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ С УЛУЧШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ

REGULATION OF ION BOMBARDMENT PARAMETERS FOR PREPARATION OF LOW-FRICTION COATINGS WITH IMPROVED PROPERTIES

Р.И. Романов¹, С.Н. Григорьев², В.Ю. Фоминский¹, М.А. Волосова²
R.I. Romanov¹, S.N. Grigoriev², V.Yu. Fominski¹, M.A. Volosova²

¹*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Каширское ш. 31, Москва, Россия, e-mail: limpo2003@mail.ru*

²*Московский государственный технологический университет СТАНКИН, Вадковский пер.1, Москва, Россия*

Low-friction WSe_x coatings were prepared by pulsed laser deposition using two modes, i.e., the deposition under vacuum conditions and the deposition in a buffer gas (He) at a pressure of 2–10 Pa. Gas was used to change the energetic parameters of laser-induced atomic flux and to modify thus the conditions of the coatings growth. The modification of the structure and the composition of the coatings had a significant effect on their tribological behavior.

Приводятся результаты исследований по определению механизма влияния условий осаждения лазерно-иницированного плазменного потока на структурно-фазовые характеристики твердосмазочных покрытий и установлению корреляции между изменениями этих характеристик и модифицированием их трибологических свойств. В качестве объекта исследования выбран диселенид вольфрама, один из перспективных твердосмазочных материалов, проявляющий улучшенные по сравнению с традиционным материалом – дисульфидом серы – трибологические свойства при осложненных условиях (повышенные температуры и влажность). Тонкопленочные покрытия WSe_x создавались методом импульсного лазерного осаждения, которое проводилось как в вакуумных условиях (давление остаточного газа 10⁻⁴ Па), так и в буферном газе (гелии) при давлении 2- 10 Па. Температура подложки, изготовленной из стали марки ШХ-15, поддерживалась равной комнатной. Толщина покрытий составляла ~400 нм.

Химический состав покрытий исследовался методом обратного резерфордского рассеяния ионов гелия (ОРРИ). Для анализа трибологических свойств проводились испытания на машине трения по схеме “неподвижный шарик – вращающийся диск”. Триботесты проводились без смазки на воздухе с относительной влажностью ~50%. Шарик диаметром 3 мм был изготовлен из стали типа ШХ-15.

Нагрузка на шарик составляла 1 Н. Скорость скольжения была равна 10 см/с. После трибоиспытаний поверхность диска и стального шарика исследовалась методом оптической профилометрии и микроскопии.

Исследования методом ОРПИ показали (рис.1), что использование буферного газа, содержащего молекулы с малой массой, позволяло эффективно регулировать химический состав и структурное состояние покрытий WSe_x , формируемых осаждением лазерно-иницированного плазменно-парового потока. При давлении газа ~ 8 Па формировались покрытия стехиометрического состава ($x=2$). При этом из-за преимущественно малоуглового рассеяния потока атомов W и Se на легких молекулах гелия потери в скорости осаждения покрытий практически отсутствовали. Структура покрытий, полученных в г азе, характеризовалась более упорядоченной слоистой упаковкой атомов на наноровне, чем у вакуумно-осажденных покрытий.

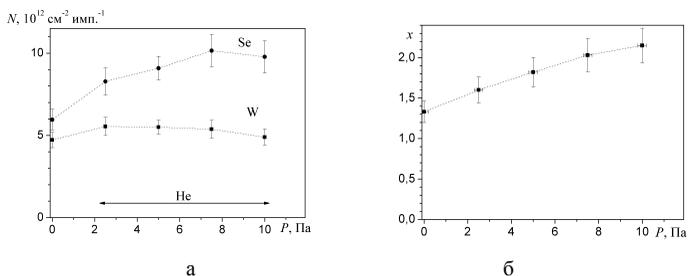


Рис. 1. Скорость осаждения W и Se (а) и их соотношение в покрытиях WSe_x (б) при осаждении лазерно-иницированного потока из мишени WSe_2 в вакууме и в He газе различного давления.

Динамика атомарного потока, образующегося в результате лазерного облучения мишени WSe_2 и перемещающегося в буферном газе заданного состава и давления, анализировалась с помощью математической модели [1]. Анализ энергетических распределений осаждаемых атомов Se и W, бомбардирующих растущее покрытие, показал, что после прохождения буферного газа концентрация высокоэнергетических частиц в потоке существенно уменьшалась, и максимум распределения смещался в область меньших энергий. Расчеты по методике [2] показали, что данный факт может обуславливать увеличение концентрации Se, так как коэффициент распыления Se заметно уменьшается при уменьшении энергии падающих частиц. Одновременно с подавлением преимущественного распыления Se буферный газ оказывал существенное влияние на эффективность дефектообразования, вызванного бомбардировкой покрытия

высокоэнергетичными частицами. Для оценки числа смещаемых в каскадных процессах атомов использовалась формула Кинчина-Пиза, согласно которой число смещенных атомов N_d зависит от энергии внедряющегося атома E_{impl} и эффективной пороговой энергии смещения E_d и рассчитывается по выражению $N_d = E_{impl}/2E_d$. Значение пороговой энергии смещения атомов в приповерхностной области существенно зависит от ряда факторов (дефектности структуры, химического состояния, локального окружения) и может составлять 10 – 20 эВ. В результате торможения потока существенно уменьшалась эффективность дефектообразования от внедрения атомов с энергиями 50 – 600 эВ. Расчеты среднего значения числа смещений на атом покрытия \bar{N}_d , вызванного бомбардировкой атомами Se и W, показали, что при осаждении в вакууме $\bar{N}_d \sim 4$, а при осаждении в гелии давлением 8 Па $\bar{N}_d \sim 2$. Очевидно, что сильно разупорядоченный характер упаковки атомов в WS_x покрытия, полученном в вакууме, обуславливался чрезмерно высокой дозой бомбардировки. Расчеты внутренних механических напряжений по результатам измерения изгиба кремниевой пластины показали, что для таких покрытий характерны высокие растягивающие напряжения величиной ~ 270 МПа. При осаждении в буферном газе тип напряжений не изменялся, однако величина напряжений уменьшалась примерно в два раза.

При осаждении покрытий на основе дихалькогенидов переходных металлов бомбардировка считается принципиально необходимой для активирования поверхности и инициирования процессов послойного наращивания атомной упаковки с базисной ориентацией. В случае превышения дозы бомбардировка может разрушать базисно-ориентированную упаковку атомов и стимулировать рост покрытий, в который базисные плоскости оказываются ориентированными перпендикулярно поверхности подложки. Нанокристаллы с такой ориентировкой решетки менее подвержены разрушению под воздействием бомбардирующих частиц, чем базисно-ориентированные нанокристаллы, так как падающие частицы могут эффективно каналировать между удаленными на относительно большое расстояние базисными плоскостями, не вызывая их разрушения. Вероятно, такие условия реализовались при осаждении покрытий WSe_x в He при давлении 8 Па.

Комплексные изменения химического и структурного состояния покрытий WSe_x , полученных в He газе при давлении 8 Па, обуславливали существенные изменения трибологических свойств покрытий, которые проявились в смене механизма разрушения и изнашивания (рис.2). Покрытия, полученные осаждением в вакууме,

обладали хорошими антифрикционными свойствами на начальном этапе тестирования. Коэффициент трения на влажном воздухе составлял 0,05. Однако они подвергались достаточно быстрому растрескиванию и полному разрушению при дальнейших испытаниях (после 300 циклов). В результате этого коэффициент трения возрастал до 0,5.

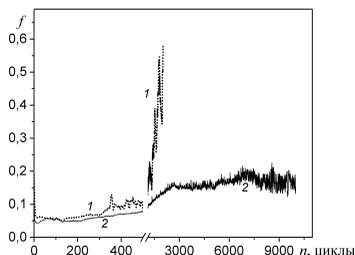


Рис.2. Влияние условий осаждения лазерно-иницированного потока на коэффициент трения покрытий WSe_2 , полученных в вакууме (1) и в He при давлении 8 Па (2).

Коэффициент трения для покрытия, полученного осаждением в He, оказался несколько ниже, чем для вакуумно-осажденного покрытия, и это покрытие изнашивалось в основном из-за постепенного удаления слоев WSe_2 . Локальные разрушения этого покрытия из-за нарушения адгезии развивались лишь после 3000 циклов. Однако полного отслаивания покрытия не происходило, и контакт контртела и покрытия в основном формировался на поверхности твердосмазочного слоя. В результате даже после 10^4 циклов скольжения коэффициент трения не превышал 0,15. Изменение механизма изнашивания покрытия обусловило существенно снижение скорости изнашивания стального контртела, коэффициент износа которого в паре с покрытием, полученным осаждением в гелии, уменьшился более чем на порядок по сравнению с вакуумно-осажденным покрытием.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ в рамках базовой части государственного задания на НИР (Организация научных исследований).

1. S.N. Grigoriev, V.Yu. Fominski, R.I. Romanov, A.G. Gnedovets, M.A.Volosova, Appl. Surf. Sci. 2013. Vol. 282 (2013) 607.
2. S.N. Grigoriev, V.Yu. Fominski, A.G. Gnedovets, R.I. Romanov, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 7000.

**СИСТЕМА ЛАЗЕРНОЙ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТИ ЗЕРКАЛ ОПТИЧЕСКИХ
ДИАГНОСТИК НА ИТЭР**
**THE SYSTEM OF LASER CLEANING OF MIRROR SURFACE FOR OPTICAL
DIAGNOSTIC SYSTEMS OF THE ITER**

А.В.Савченков¹, К.Л. Губский¹, А.П. Кузнецов¹, Е.И. Никитина¹, С.Н. Тугаринов²,

О.И. Бужинский²

A. Savchenkov¹, K. Gubskiy¹, A. Kuznetsov¹, E. Nikitina¹, S. Tugarinov², O. Buzhinskiy²

¹ *Кафедра №37 “Лазерная физика”, НИЯУ МИФИ, 115409, Каширское шоссе д.31,
Москва, Россия, saw91ant@gmail.com*

² *Отделение физики токамаков-реакторов, ГНЦ РФ ТРИНИТИ, 142190, г.Москва,
г.Троицк, ул.Пушиковых, вл.12, Россия*

The development of cleaning optics and deposition-mitigating techniques is a key factor in the construction and operation of optical diagnostics in ITER. It has been shown that high initial reflection characteristics of optical elements can be recovered by choosing regimes of fiber laser radiation effect on the deposited surface. Experiments on transport of fiber laser radiation to the metal mirror by using system of lens and cleaning showed the possibility of a hardware implementation of methods applicable in the geometry of port-plug ITER.

На ИТЭР контроль за параметрами плазмы планируется осуществлять с помощью примерно 40 различных диагностик. Зеркала оптических диагностических систем, расположенных в порт-плагах разрядной камеры и направленные своей поверхностью непосредственно в сторону плазмы (первые зеркала), подвергаются сильным внешним воздействиям - распылению атомами перезарядки и загрязнению за счет переосаждения распыленных материалов первой стенки, диверторных пластин и других элементов плазменной камеры. Основными нагружающими факторами являются поток излучения из плазмы (до 0,1 МВт/м², [1]) и поток высокоэнергетических нейтронов (до 14,1 МэВ), образующихся в ходе термоядерной реакции. Экспериментальные исследования по экспонированию зеркал, проведенные на токамаках Т-10 [2], Тор Супра. [3], TEXTOR и DIII-D [4], показали, что наибольшее изменение отражательной способности зеркал и,

как следствие, нарушение работы всего диагностического тракта вызывают осаждаемые на них пленки сложного состава. Подобное загрязнение поверхности первых зеркал приводит к значительному снижению рабочего ресурса систем диагностик. Само загрязнение поверхности оптических элементов может быть различным и зависит от условий образования пленки: температуры, времени взаимодействия, состава продуктов эрозии и газа в плазменной камере, а также от материала зеркала и качества его поверхности. Осаждение даже тонких (10-100 нм) прозрачных пленок на металлические зеркала из-за интерференционных эффектов может приводить к спектральным искажениям в регистрируемом излучении.

Производить замену зеркал на установке ИТЭР практически невозможно из-за высокого радиационного фона и сложности процедуры восстановления вакуума в камере после её разгерметизации. Поэтому существует необходимость в разработке эффективных бесконтактных и дистанционных методов удаления пленок, позволяющих очищать и полировать поверхности зеркал между рабочими циклами без разгерметизации камеры и демонтажа оптических элементов. К преимуществам лазерной очистки относятся: дистанционность, возможность его доставки в вакуумированные объемы и внутрь сложных конструкций, отсутствие механического повреждения поверхности, высокая производительность, отсутствие побочных химических соединений, образовавшихся в ходе обработки, [5].

В работе с помощью волоконного лазера проводилась очистка двух серий образцов зеркал из нержавеющей стали, молибдена и кремния: алюминиевые пленки различной толщины, напыленные в магнетроне, и вольфрамовые пленки, осажденные в КСПУ-Т (квазистационарный плазменный ускоритель, ГНЦ РФ ТРИНИТИ). КСПУ-Т создает на зеркала импульсные плазменно-тепловые нагрузки, ожидаемые при работе ИТЭР.

Показано, что подбором режимов воздействия излучения на загрязненную поверхность можно восстановить исходные высокие отражательные характеристики оптических элементов. Кроме того, при работе в оптимальном режиме возможно уменьшение шероховатости, что позволяет не только очищать зеркала от загрязнений, но и полировать их поверхность.

Оптическая система лазерной очистки поверхности первого зеркала должна быть интегрирована в общую схему разрабатываемой диагностической системы "Активная спектроскопия". Для транспортировки излучения внутрь порт-плага, в котором будет располагаться диагностическое зеркало, был создан комплекс оборачивающих объективов.

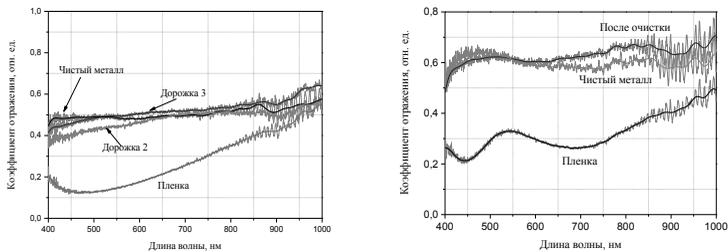


Рис.1 Зависимость коэффициента отражения для образца с алюминиевой пленкой (слева) и образца с вольфрамовой пленкой(справа)

Показано, что на расстоянии определяемом геометрией порт-плага ИТЭР (~3,5 м), в плоскости фокусировки диаметр фокального пятна составляет порядка 100 мкм на полувысоте, что с запасом обеспечивает требуемые для очистки полиметаллических пленок плотности мощности порядка 10 МВт/см² (порядок максимальной плотности мощности, достижимой на установке – десятки ГВт/см²).

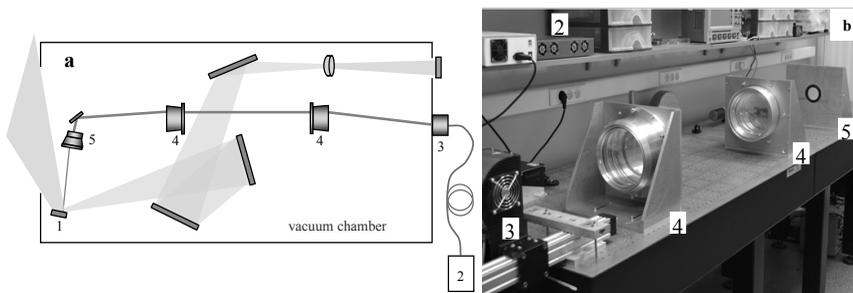


Рис.2 Схема системы транспортировки излучения в порт-плаге диагностики "Активная спектроскопия" (а) и система оборачивающих объективов на оптическом столе (b). 1 - первое зеркало, 2 - волоконный иттербиевый лазер, 3 - 2D-сканер, 4 - телескопическая система, 5 - фокусирующий объектив.

[1] Perkins F.W., Post D.E., Uckan N.A. et al. ITER Physics Basis //Nuclear Fusion. – 1999. – Vol. 39, No. 12, P. 2080-2637.

[2] Vukolov K.Yu, Guseva M.I., Evstigneev S.A., Medvedev A.A., Zvonkov S.N. – Plasma Devices and Operations, 2004. V. 12. P. 193.

[3] Lipa M., Schunke B., Gil C., Bucalossi J., Voitsenya V.S., Kononov V., Vukolov K., Balden M., Temmerman G.De. – Fus. Eng. and Design, 2006. V.81. P.221.

- [4] Rudakov D., Yu J.H., Boedo J.A., Hollmann E.M., Krashennnikov S.I. – Rev. Sci. Instr., 2008. V. 79. 10F303.
- [5] Вейко В.П., Мутин Т.Ю., Смирнов В.Н. и др. – Изв. вузов. Приборостроение. 2008. Т. 51. № 4. С. 30–36.

ANALYSIS OF ION FLUXES IN LINEAR PLASMA DEVICES

I.A. Sorokin, I.V. Vizgalov, O.A. Bidlevich

*National Research Nuclear University MEPhI, Kashirskoe Sh. 31, 115409 Moscow, Russia,
iasorokin@mail.ru*

Analysis of both ion mass-spectrum and plasma parameters is very important for plasma-surface interaction experiments to control discharge regime and ion composition. In linear plasma devices with a magnetic field, it is possible to apply a static mass-spectrometer using magnetic field of plasma device to ion separation with focusing at 180 or 360 degree.

A modified version of mass-spectrometer of magnetized plasmas (MSMP) developed in NRNU MEPhI [1] was installed at the linear plasma device PSI-2 (Juelich). MSMP is based on classical scheme of a static 180 magnetic mass-spectrometer, which uses the magnetic field of PSI-2 for mass-to-charge ion separation [2]. It contains additional equipment to measure local plasma parameters (single Langmuir probe), a local value of the magnetic field (Hall detector) and a temperature of measuring probe (thermocouple). Mass-spectrometer allows to measure plasma parameters and measure relative fluxes of plasma ions.

However, a general scheme of a static mass-spectrometer has a good mass resolution for ions of usual working gases and light admixtures ($M < 10$ a.m.u.), but not for ions of sputtered materials. Upgrade of MSMP, which can increase a mass resolution also in heavy mass range of plasma ions, will expand the scope of application of the instrument.

All experimental results were obtained on the linear plasma device with a stationary arc discharge (PSI-2) [2]. The plasma is produced in the discharge region containing of a heater, hollow, cylindrical LaB6-cathode and Mo-anode. Hollow plasma profile is implemented. Plasma column with a typical cross-section of 60 mm is terminated at a neutralizer plate. MSMP was mounted at a position with a homogeneous magnetic field in the target chamber. PSI-2 has a differential pumping system containing of eight turbo molecular pumps.

MSMP is a static sector instrument using a magnetic field of the plasma device to M/Z ratio ion separation with focusing at 180 degrees. Measuring probe of MSMP (cf. Fig. 1) consists of an accelerating gap between two segments (2) and two collectors for light (5) and heavy (4) ions, respectively. After passing the entrance slit ions from the plasma column periphery (1) are accelerated by the electric field applied between the inner and outer shell.

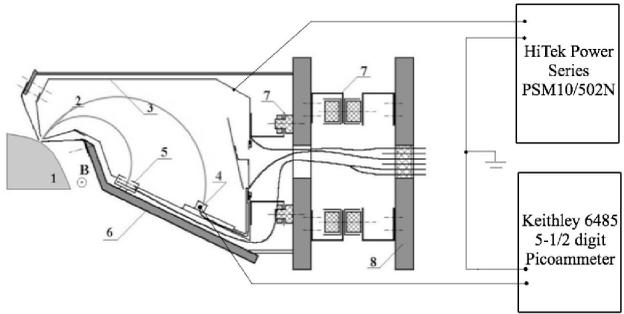


Fig. 1. Elementary scheme of MSMP: 1 - plasma column; 2 - accelerating gap; 3 - dispersive segment; 4, 5 - collectors; 6 - measuring probe; 7 - holders with ceramic insulators; 8 - flange of PSI-2.

Both an energy and gyration radius of the ion in the mass-spectrometer depend on acceleration process according to well-known expression:

$$\left(\frac{M}{Z}\right)_i = \frac{K}{U_i + U_{pl}} \quad (1)$$

where K - constant, which depends on a geometry of a mass-spectrometer and magnetic field strength; U_{pl} - local plasma potential; U - accelerating voltage. The subscript i denotes the value for the i-th peak in the spectrum. Mass-spectrum is obtained by varying the voltage U with recording the detector current.

Also, MSMP is equipped with a Langmuir probe to monitor plasma parameters such as electron density, temperature and potential of plasma. Particularly, it is important to monitor plasma potential, because accelerating between plasma and body of MSMP should be constant during the experiments in ideal case for a simple description of an energy distribution of plasma ions. To set correct conversion factor of an accelerating voltage to M/Z ratio a local magnetic field strength was measured by Hall detector. For monitoring temperature of MSMP, thermocouple was mounted on the top of the measuring probe to avoid overheating.

Mass-spectrum for different discharge regimes and working gases were obtained by MSMP at PSI-2. Map of the plasma parameters and ion-spectrum was created for all typical modes of argon, deuterium, helium and neon plasma. Measured spectrum showed that an ion composition of the discharge strongly depends on the plasma parameters. Particularly, it is very important to monitor an argon plasma mass-spectrum during erosion experiments

because a relative flux of double ionized ions dramatically changes according a discharge power. All this data will be published later.

In context of this work, the main issue was an insufficient mass resolution of MSMP in $M > 10$ a.m.u. range (cf. Fig. (b)). Comparison of mass-spectra in different mass ranges is presented on Fig. 2. Theoretically, it is possible to resolve masses with difference about 1 a.m.u. in range $M < 10$ a.m.u. (cf. Fig. 3 and (2)) in this geometry of MSMP (cf. Fig. 2 (a)).

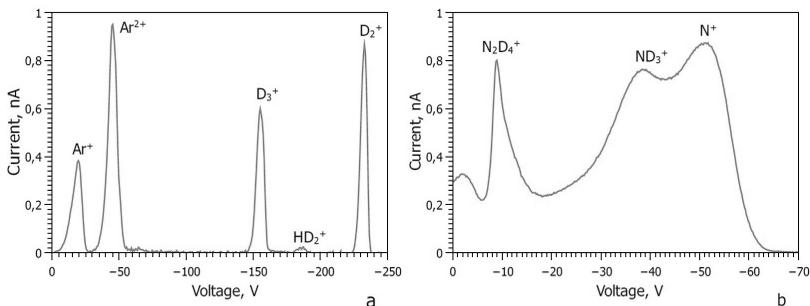


Fig. 2. Examples of a plasma mass-spectrum with different working gases: a - argon and deuterium, b - nitrogen and deuterium.

General scheme of a static mass-spectrometer have a good mass resolution for ions of usual working gases and light admixtures ($M < 10$ a.m.u.), but not for ions of sputtered materials. Theoretical resolution of a mass-spectrometer is shown in Fig. 1. In geometry of MSMP, it is difficult to determine two ion peaks with difference between masses 1 a.m.u. in $M > 10$ a.m.u. range.

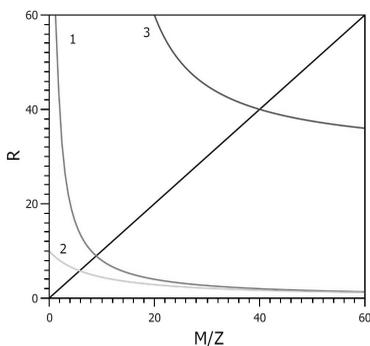


Fig. 3. Theoretical resolution of a mass-spectrometer: 1 - mass resolution limit of static MS considering an ion energy spread; 2 - considering the slit size (2 mm); 3 - mass resolution of pulsed MS ($r = 8$ mm, $d = 0.4$ mm).

To solve this issue an upgrade of MSMP containing pulsed housing-less sector with additional accelerating gap was suggested (cf. Fig. 4). The pulsed sector consists of the accelerating gap on which a voltage impulse is applied. It forms bunches of ions from an ion current obtained by the static mass-spectrometer in unresolvable mass-range. Then after magnetic focusing on 180 degrees in the static sector, plasma ions will be separated by time-of-flight in the pulsed sector of MSMP. Theoretical mass resolution of the dynamic part depends on the geometrical dimensions of a mass-spectrometer and the preset parameters of a voltage impulse. Therefore, the main advantage of such mass-spectrometer is a lack of theoretical limit of the maximum detected mass.

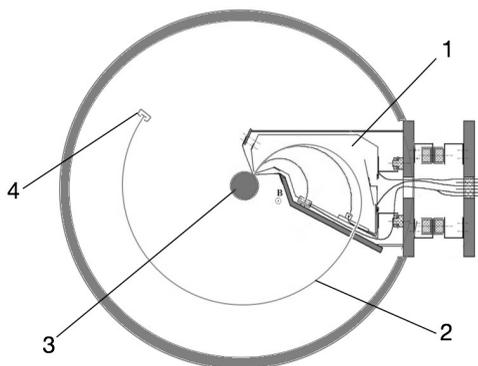


Fig. 4. Scheme of a combined MS: 1 - static MS, 2 - trajectory of plasma ions in the pulsed sector, 3 - plasma column, 4 - collector, 5 - vacuum chamber.

To detect unresolved ions, in this case, it is important to get ions in interesting area of a mass spectrum by a static mass-spectrometer, first, and then resolve all types of ions by a time-of-flight in pulsed sector of combined MSMP. In fact, it will be the combined instrument containing a static mass-spectrometer well resolving light ions and a pulsed sector for heavy ions.

1. I.V. Vizgalov, N.N. Koborov et al., *Instrum. Exp. Techniques*, 42 (1999) 718-721

2. O. Waldmann, G. Fussmann and W. Bohmeyer, 34th EPS Conference on Plasma Phys. Warsaw, 31F (2007) 5.108

**ИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ КОРОННЫМ РАЗРЯДОМ
ПРОЦЕССЫ В СУПЕРДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦАХ МАГНЕТИТА
ION-INDUCED PROCESSES IN THE CORONA DISCHARGE
SUPERDISPERSIVE MAGNETITE PARTICLES**

М.А. Степович^{1,2}, М.Н. Шипко², В.Г. Костишин³, В.В. Коровушкин^{2,3}
M.A. Stepovich^{1,2}, M.N. Shipko², V.G. Kostishin³, V.V. Korovushkin^{2,3}

¹ *Кафедра высшей математики, Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, ул. Степана Разина, д. 26, 248023, Калуга, Россия, m.stepovich@rambler.ru;*

² *Кафедра математики, экономической информатики и вычислительной техники, Ивановский филиал Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова, ул. Дзержинского, д. 53, 153000, Иваново, Россия; ivrgteu_nir@mail.ru*

³ *Кафедра технологии материалов электроники, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский проспект, д. 4, 119049, Москва, Россия*

In the near-surface region of the corona discharge diffusion of anions and cations occurs under the influence of the elementary excitations of the electron system of magnetite, is in an unstable state. Generation of additional jobs for iron allows you to create a surface layer of γ -Fe₂O₃ phase with an ordered arrangement of defects.

В коронном разряде вблизи поверхности исследуемого материала, содержащего ионы железа, можно создать сильные электрические поля, способные влиять на частоту электронного обмена между разновалентными ионами железа или обеспечить заметную поляризацию 3d-оболочки иона Fe³⁺. Весьма удобным объектом для изучения таких процессов является магнетит Fe₃O₄, который имеет сравнительно простую кристаллическую структуру шпинели, содержит ионы Fe²⁺ и Fe³⁺, участвующие в электронном обмене, хорошо изучен с использованием резонансных методов, а по структуре спектров ядерного гамма-резонанса (ЯГР спектров) можно судить о степени электронной делокализации в Fe₃O₄.

В настоящей работе изучено влияние коронного разряда на электронный обмен и структурное состояние супердисперсных частиц Fe₃O₄, представляющих собой ансамбль магнитных частиц размером 5-30 нм, полученных соосаждением солей железа (II) и железа (III) в водной среде и стабилизированные олеиновой кислотой.

Мёссбауэровские исследования выполнены на установке MS-1104 Em при комнатной температуре. В качестве источника γ -излучения применялся изотоп Co⁵⁷ в матрице Cr. Мёссбауэровские спектры регистрировали в процессе возбуждения коронного разряда в пространстве между источником излучения и детектором γ -квантов. Для исключения влияния поля короны на стабильность работы спектрометра использовали

электростатическую защиту. Коронирующий электрод располагали на расстоянии 4 см от образца. Ток разряда при разности потенциалов 20 кВ составил $(1-3) \cdot 10^{-6}$ А. Длительность экспериментов составляла от 20 до 120 часов.

Рентгенографические исследования порошков выполнены на дифрактометре ДРОН-4М в Fe K_{α} -излучении, а микроскопические исследования – на микроскопе «Carl Zeiss». Микроскопические исследования показали, что размеры частиц лежат в интервале 5-30 нм, форма частиц близка к сферической, и они образуют агломераты со средним размером $12,5 \pm 2,5$ нм. Намагниченность насыщения этих частиц магнетита составляет 220 ± 20 Ам²/кг, а параметр решетки 0,8398 нм несколько отличается от параметра решетки массивного образца стехиометрического магнетита (0,8397 нм). ЯГР спектры образца, полученные в поле коронного разряда, отличаются заметным уширением компонентов и малой величиной вероятности эффекта Мёссбауэра. Учитывая, что длительность регистрации мёссбауэровских спектров магнетита в исходном состоянии и в поле коронного разряда была одинаковой, наблюдающееся уширение компонентов спектра и уменьшение вероятности эффекта Мёссбауэра можно связать с участием ионов железа и кислорода в диффузионном движении. Для оценок параметров этой диффузии были использованы соотношения, связывающие параметры ЯГР спектров с характеристиками миграции ионов: $\Delta G = 2h/t$, $t = b^2 / (6D^2)$, $t = t_0 \exp(-E_a/kT)$. Здесь t – время локализации иона, b – расстояние между отдельными перескоками, D – коэффициент диффузии, E_a – энергия активации перескока, k – постоянная Больцмана и T – температура. По уширению компонент были вычислены следующие значения параметров диффузии: $t = 4,0 \cdot 10^{-9}$ с, $D = 1,2 \cdot 10^9$ см²/с, $E_a = 0,3$ эВ; при этом подвижность ионов $\mu_i = 1,24 \cdot 10^{11}$ м²/с. Отметим что коэффициент диффузии был вычислен без учета корреляции между отдельными перескоками – для структуры магнетита такое приближение приемлемо, так как менее половины узлов октаэдрической и тетраэдрической подрешеток заняты ионами Fe²⁺⁽³⁺⁾, а также в магнетите в значительном количестве имеются кислородные вакансии.

Полученные нами значения подвижности ионов на несколько порядков превышают известные значения для ионных полупроводников. Это не является необычным, если принять во внимание процессы, происходящие на поверхности частиц и в их объеме под влиянием коронного разряда. Известно, что в межэлектродном пространстве коронного разряда имеется высокая плотность положительных и отрицательных ионов, электронов и фотонов. При попадании на поверхность частиц ионы прилипают к ней,

пока не образуют моноатомный слой. Такими ионами являются прежде всего ионы кислорода O^{2-} и O^{\cdot} . С увеличением продолжительности нахождения супердисперсных частиц магнетита в коронном разряде поверхностная плотность заряда быстро возрастает, достигая насыщения. Отметим, что плотность заряда при насыщении определяется свойствами центров адсорбции на поверхности частиц и параметрами разряда. Заряд, накопленный на поверхности частиц, создает в их объеме сильное локальное электрическое поле, что ранее экспериментально наблюдалось в полупроводниковых материалах. Под действием такого электрического поля, а также, других факторов (фотоны, низкоэнергетические ионы O^{2-} и O^{\cdot}) в магнетите возбуждается низкотемпературная диффузия ионов и дефектов. Отметим, что механизм повышения диффузионной подвижности дефектов под влиянием коронного разряда до сих пор неясен, однако ясно, что под влиянием указанных факторов существенно уменьшается высота потенциального барьера между соседними состояниями ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} ; нами установлено, что энергия активации процесса (0,3 эВ) значительно меньше этой величиной для термической диффузии (3 эВ), что свидетельствует о существенной деформации потенциального рельефа для ионов железа. Как следует из результатов мёссбауэровских исследований, изменение потенциального рельефа может происходить за счет возбуждения химических связей. Аналогичное изменение параметров мёссбауэровских спектров магнетита наблюдается при охлаждении его до температуры 119 К. В отсутствие электрического поля, согласно гипотезы Вервея, выше температуры 119 К между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} происходит быстрый электронный обмен. Ниже 119 К возникает упорядоченное расположение ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} и электронный обмен между этими ионами прекращается, а симметрия решетки Fe_3O_4 понижается до ромбической. Поэтому под влиянием внешнего электрического поля может происходить значительная делокализация электронов и, как следствие, уменьшение интенсивности электронного обмена. Степень делокализации электронов в мёссбауэровских спектрах магнетита определяется по отношению S_B/S_A (отношение площадей линий секстиплетов от окта- (B) и тетраэдрических (A) подрешетках). Для стехиометрического магнетита это отношение составляет 1,95 и существенно изменяется после его обработки в коронном разряде, достигая значений 1,5-1,8. Следствием такого изменения могут быть частотные вариации фононного спектра Fe_3O_4 . Это подтвердили результаты наших исследований: после обработки в коронном разряде линии поглощения, относящиеся к колебаниям октаэдрических групп FeO_6 (580 см^{-1}) и тетраэдрических групп FeO_4 (390 см^{-1}) сдвигаются в сторону низких частот. Это может быть связано с изменением эффективного времени электронной релаксации.

Изменение степени электронной делокализации сопровождается изменением ковалентной составляющей химической связи. Более того, делокализация электронов способствует перезарядке имеющихся в магнетите дефектов. В результате возможно обогащение отдельных участков кристаллитов ионами железа или ионами кислорода. В свою очередь, генерация и аннигиляция кислородных вакансий в приповерхностных слоях кристаллитов позволяет увеличить область формирования сторонних железосодержащих фаз (в частности Fe_2O_3). Для проверки этого предположения нами были выполнены исследования частиц магнетита после их обработки в коронном разряде в течение 80 часов. Обнаружены следующие изменения в ЯГР-спектрах: 1) уменьшение ширины компонент сверхтонкой структуры спектров; 2) увеличение вероятности эффекта Мёсбауэра; 3) уменьшение величины изомерного сдвига спектров. Такие изменения могут быть следствием интенсивного диффузионного перемещения ионов, в результате которого уменьшается содержание кислородных вакансий, происходит упорядочение дефектов и обогащение приповерхностного слоя ионами кислорода. В результате состав приповерхностного слоя приближается к Fe_2O_3 .

Активация низкотемпературной диффузии ионов в магнетите под влиянием коронного разряда позволяет использовать ее как инструмент для управления диффузионно-контролируемыми процессами, в частности, стабилизацией поверхности частиц поверхностно-активными веществами. С этой целью была изготовлена партия супердисперсных частиц Fe_3O_4 , которые подвергались обработке в коронном разряде с последующей стабилизацией поверхностно-активными веществами. Исследования таких частиц показали, что они отличаются высокой стабильностью, высоким уровнем магнитных свойств, прежде всего намагниченности насыщения и остаточной намагниченности. Результаты ИК-спектроскопии свидетельствуют в пользу предложенного выше механизма низкотемпературной диффузии, важную роль в которой играет поверхностный слой частиц.

В приповерхностной области диффузия анионов и катионов происходит под влиянием элементарных возбуждений электронной системы магнетита, находящегося в неустойчивом состоянии. Генерация дополнительных вакансий по железу позволяет формировать в поверхностном слое фазу $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с упорядоченным расположением дефектов.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания (проект № 1416).

**СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В БРОНЗЕ, ЛЕГИРОВАННОЙ
АТОМАМИ ТИТАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПРЕССИОННЫХ
ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ**
**STRUCTURAL AND PHASE TRANSFORMATIONS IN BRONZE ALLOYED BY
TITANIUM ATOMS UNDER THE ACTION OF COMPRESSION PLASMA FLOWS**

Н.Н. Черенда¹, А.П. Ласковнев², А.В. Басалай², В.В. Углов¹,
В.М. Асташинский³, А.М. Кузьмицкий³
N.N. Cherenda¹, A.P. Laskovnev², A.V. Basalai², V.V. Uglov¹, V.M. Astashynski³,
A.M. Kuzmitski³

¹*Белорусский государственный университет, 220030, г. Минск, пр.
Независимости 4, Беларусь, cherenda@bsu.by*

²*Физико-технический институт НАН Беларуси, 220141, г. Минск, ул. Купревича,
10, Беларусь, anna.basalay@mail.ru*

³*Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 220072, г.
Минск, ул. П. Бровка 15, Беларусь, asti@hmti.ac.by*

Abstract. Investigation results of the structure-phase composition of the bronze БрБ2 surface layers alloyed by titanium under the action of compression plasma flows are presented. It has been established that the action of compression plasma flows on the “titanium-bronze” system leads to formation of TiN and Cu₄Ti phases. The treatment of the system by three and six pulses of the compression plasma results in uniform mixing of coating and substrate elements and formation of dendrite structure.

Введение. Одним из перспективных способов легирования является воздействие компрессионных плазменных потоков (КПП) на поверхность материала с предварительно нанесенным покрытием. Такая обработка характеризуется протеканием процессов нагрева, до температуры, превышающей температуру плавления, жидкофазного перемешивания материалов покрытия и подложки и сверхбыстрого охлаждения (до 10⁷ К/с), определяющих формирование структуры и фазового состава поверхностного слоя. Ранее проведенные исследования по легированию атомами титана поверхностного слоя меди под действием КПП, генерируемых в атмосфере азота, показали, что улучшение механических свойств достигается формированием дисперсной структуры поверхностного слоя, содержащего пересыщенные твердые растворы, интерметаллиды и нитриды [1].

Особый интерес представляет собой задача, повышения прочностных характеристик сплавов на основе меди [2], в частности, конструкционного сплава БрБ2, в связи с его широким использованием в промышленности, в том числе и атомной. Эта задача часто решается введением в сплав дополнительных легирующих элементов. Так в работе [3] для восстановления и упрочнения рабочих поверхностей деталей дизельного двигателя изготовленных из бронзы и латуни используют диффузионное легирование титаном.

Целью настоящей работы являлось исследование изменения структуры, элементного и фазового состава поверхностного слоя бронзы, легированной атомами титана под действием КПП, в зависимости от числа импульсов обработки.

Методика эксперимента. Объектом исследования являлись образцы бериллиевой бронзы БрБ2 (состав в вес. %: 0,15 Fe; 0,15 Si; 0,2-0,5 Ni; 0,15 Al; 0,005 Pb; 1,8-2,1 Be) с покрытием титана, нанесенным методом вакуумного катодно-дугового осаждения (ток горения дуги 100 А, напряжение смещения 120 В, время нанесения 10 мин, толщина покрытия ~ 2 мкм). Обработка полученной системы покрытие-подложка одним, тремя и шестью импульсами КПП осуществлялась в газоразрядном магнитоплазменном компрессоре (МПК) компактной геометрии. Длительность разряда составляла ~ 100 мкс. Перед разрядом предварительно откачанная вакуумная камера МПК заполнялась рабочим газом (азотом) до давления 400 Па. Напряжение на конденсаторной батарее составляло 4 кВ. Значение плотности поглощенной энергии составляло 23 Дж/см² за импульс.

Фазовый состав исследовался методом рентгеноструктурного анализа (РСА) с помощью дифрактометра RIGAKU Ultima IV с фокусировкой по Брэггу – Brentano в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении. Исследования морфологии поверхности проводились с помощью растровой электронной микроскопии на микроскопе LEO1455VP с приставкой для энергодисперсионного микроанализа.

Результаты и их обсуждение. На рисунке 1 представлены участки дифрактограмм образцов системы «титан-бериллиевая бронза» до и после воздействия КПП. Легирование поверхностного слоя бериллиевой бронзы титаном приводит к формированию интерметаллида Cu_4Ti и нитрида титана TiN в результате взаимодействия легирующего элемента с атомами плазмообразующего газа (рис. 1 а).

Ранее проведенные исследования показали, что в случае легирования меди атомами титана [1] основной фазовой составляющей являлся твердый раствор замещения титана в меди. Это позволяет предположить, что в случае легирования меди за счет ее более высокой теплопроводности, происходит сверхбыстрое охлаждение расплава, в результате которого формируется пересыщенный твердый раствор $\text{Cu}(\text{Ti})$. В случае легирования бронзы, с учетом ее меньшей теплопроводности и, соответственно, большего времени охлаждения, успевает проходить распад пересыщенного твердого раствора и выделение из него фазы – Cu_4Ti .

После обработки КПП системы «титан-бериллиевая бронза» наблюдается смещение центра тяжести дифракционных линий меди в сторону больших углов (рис. 1 б), что свидетельствует о формировании пересыщенного твердого раствора замещения

Cu(Be) с большей степенью пересыщения, чем в исходной бронзе. Поскольку радиус атомов бериллия меньше радиуса атомов меди, то формирование такого твердого раствора будет сопровождаться уменьшением параметра решетки. Отсутствие дифракционных рефлексов фазы ВеCu на рентгенограммах после воздействия КПП и может быть связано с формированием твердого раствора Cu(Be).

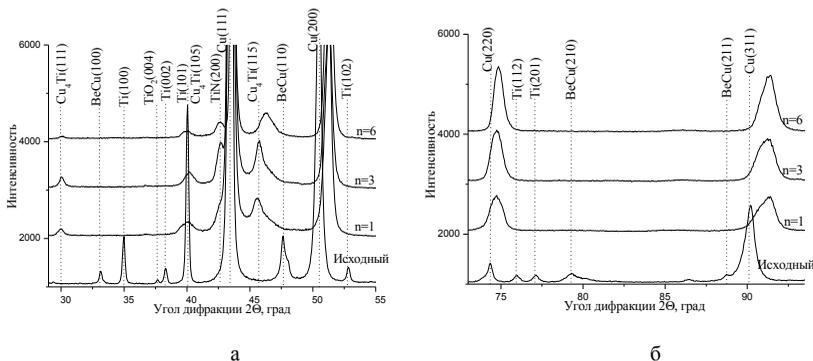


Рисунок 1 – Участки дифрактограмм системы «титан-бронза» до и после воздействия КПП с различным числом импульсов

Увеличение числа импульсов обработки КПП приводит к снижению содержания объемной доли фазы Cu_4Ti , что связано со снижением концентрации титана в поверхностном слое (таблица 1) и с более однородным его распределением (рис. 2).

Увеличение числа импульсов обработки КПП до трех приводит к увеличению концентрации азота на поверхности, при этом на дифрактограмме (рис. 1 а) появляется дифракционная линия соответствующий фазе TiN . Однако при воздействии шестью импульсами азотной плазмы интенсивность дифракционной линии нитрида титана снижается за счет уменьшения концентрации титана в поверхностном слое.

Таблица 1 – Концентрация титана в поверхностном слое

Кол-во импульсов ($Q=23 \text{ Дж/см}^2$)	1 имп	3 имп	6 имп
С, ат. %	13 (± 1)	11 (± 1)	3 (± 1)

Для образцов, обработанных тремя и шестью импульсами плазмы характерно наличие дендритной структуры (рис. 2 в, д), в то время как при воздействии одним импульсом КПП дендритная структура не успевает сформироваться. Образование дендритов при воздействии КПП может быть обусловлено как термическим, так и концентрационным переохлаждением. При увеличении числа импульсов обработки до шести, дендриты становятся более разветвленными, что связано с увеличением термического переохлаждения

и со снижением концентрации титана в поверхностном слое, атомы которого могут играть роль центров кристаллизации.

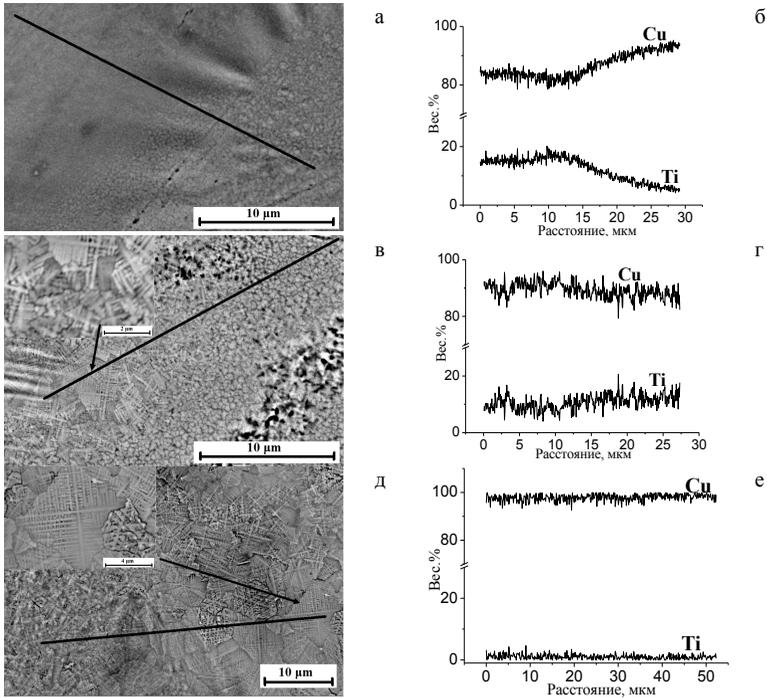


Рисунок 2 – Морфология поверхности (а, в, д) и распределение интенсивностей K_{α} характеристического рентгеновского излучения Cu и Ti при сканировании вдоль линии (б, г, е) образцов бронзы, обработанных одним (а, б), тремя (в, г) и шестью (д, е) импульсами КПП

Таким образом, воздействие КПП на бронзу с предварительно нанесенным покрытием титана приводит к формированию поверхностного легированного слоя, содержащего фазы Cu_4Ti , TiN и $Cu(Be)$, объемная доля которых определяется концентрацией легирующего элемента и параметрами обработки. Увеличение числа импульсов обработки ведет к уменьшению концентрации легирующего элемента и более однородному его распределению.

[1] Н.Н. Черенда, А.П. Ласковнев, А.В. Басалай, В.В. Углов, В.М. Анищик, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий Модификация структуры и механических свойств поверхностного слоя меди, легированной атомами титана под действием компрессионных плазменных потоков. Перспективные материалы, 2013, № 12, с. 56-64.

[2] V.R. Barabash, G.M. Kalinin, S.A. Fabritsiev, S.J. Zinkle Specification of CuCrZr alloy properties after various thermo-mechanical treatments and design allowables including neutron irradiation effects. Journal of Nuclear Materials, 2011, 417, p. 904–907.

[3] A.T. Mamedov, N. A. Guseinov Diffusional Titanium Alloying of the Working Surfaces of Moving Parts. Russian Engineering Research, 2010, Vol. 30, No. 5, pp. 467–469.

**МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ Nb/Ti
КОМПРЕССИОННЫМИ ПЛАЗМЕННЫМИ ПОТОКАМИ
MODIFICATION OF STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF Nb/Ti
SYSTEM BY COMPRESSION PLASMA FLOWS**

В.И. Шиманский¹, Н.Н. Черенда¹, В.В. Углов¹,
В.М. Асташинский², А.М. Кузьмицкий²
V.I. Shymanski¹, N.N. Cherenda¹, V.V. Uglov¹,
V.M. Astashynski², A.M. Kuzmitski²

¹*Белорусский государственный университет, пр-т Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь, e-mail: shymanskiv@mail.ru*

²*Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск, Беларусь*

The results of phase composition of Ti-Nb system treated by compression plasma flows are presented. By means of XRD analysis it was shown that compression plasma influence results in formation of a sub-surface layer in titanium alloyed with niobium atoms (Nb concentration is 11-12 at. %) that provides to stabilize high-temperature β -phase of titanium as a solid solution β -Ti(Nb).

Легирование титана различными элементами с целью создания функциональных сплавов на его основе является одной из перспективных задач современного материаловедения. Во многих случаях уникальные свойства титановых сплавов достигаются за счет его легирования переходными или редкоземельными металлами, что является дорогостоящей процедурой и требует развития методов синтеза приповерхностных легированных слоев при сохранении структуры и свойств нелегированного объема. Наиболее актуальными в данном отношении являются плазменные технологии, позволяющие проводить обработку тонкого приповерхностного слоя за счет совокупности термических и плазмохимических процессов, происходящих при взаимодействии плазмы с веществом.

Компрессионные плазменные потоки (КПП), генерируемые квазистационарными плазменными ускорителями [1], неоднократно применялись для обработки различных металлов и сплавов с целью их легирования другими элементами. Одной из особенностей КПП является относительно длительное время их стабильного существования (около 100 мкс), что позволяет при сообщении поверхностному слою материала плотности энергии, достаточной для его плавления, существенным образом увеличить время существования поверхностного расплава, повысив, тем самым, влияние жидкофазных процессов на тепло- и массоперенос.

В настоящей работе предложено использование КПП для легирования титана атомами ниобия, что является актуальным с точки зрения создания биосовместимых, а также жаропрочных сплавов.

Для легирования был выбран технически чистый сплав титана ВТ1-0, на поверхность которого наносилось покрытие ниобия толщиной 1 – 2 мкм вакуумно-дуговым методом. В последствие сформированные системы «покрытие ниобия/подложка титана» подвергались воздействию КПП в магнитоплазменном компрессоре компактной геометрии. Обработка образцов осуществлялась в остаточной атмосфере азота ($p=400$ Па). Варьируемым параметром являлась плотность поглощенной энергии (Q), которая, согласно калориметрическим исследованиям, изменялась от 9 до 23 Дж/см² за счет изменения расстояния между поверхностью обрабатываемого образца и срезом электрода от 14 до 8 см при напряжении на системе накопительных конденсаторов 4,0 кВ.

Элементный состав приповерхностных легированных слоев исследовался на основе рентгеноспектрального микроанализа с помощью детектора Rontec, работающего совместно с растровым электронным микроскопом LEP 1455 VP, позволяющего анализировать особенности структуры и морфологии поверхности. Фазовый состав модифицированных слоев титана был определен на основе рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV в геометрии Брэгга-Брентано в медном ($\lambda=0,15406$ нм) излучении. Механические характеристики легированных ниобием приповерхностных слоев титана определялись при измерении микротвердости по методике Виккерса на микротвердомере MVD 402 фирмы Wilson Instruments при нагрузках 0,1 – 1,0 Н.

Плотность энергии, сообщаемая приповерхностному слою титана (9 – 23 Дж/см²), является достаточной для плавления как покрытия ниобия, так и части нижележащего слоя титана. В этом случае согласно [2] происходит жидкофазное перемешивание двух расплавленных слоев, приводя тем самым к легированию титана атомами ниобия. С помощью рентгеноспектрального микроанализа установлено, что с повышением плотности поглощенной энергии от 9 до 23 Дж/см² концентрация ниобия в приповерхностном слое, толщина которого соответствует глубине генерации характеристического рентгеновского излучения (около 1 мкм), является постоянной и составляет 11–12 ат. %. Согласно предыдущим исследованиям при повышении плотности поглощенной энергии при воздействии КПП происходит увеличение глубины расплавленного слоя, который представляет собой легированный слой, однако

конкурирующий процесс испарения покрытия, способствует тому, что концентрация ниобия в модифицированном слое титана остается постоянной.

Ввиду того, что ниобий принадлежит к группе β -стабилизирующих элементов, легирование им приповерхностного слоя титана при воздействии КПП позволяет стабилизировать высокотемпературную кубическую фазу титана (β -фазу) при комнатной температуре (рис. 1). Стабилизация фазы β -Ti происходит в виде твердого раствора β -Ti(Nb), параметр решетки которого составляет 0,3225 и ввиду постоянной концентрации ниобия не изменяется при увеличении плотности поглощенной энергии. Так как концентрация ниобия не достигает критической концентрации, равной 18 ат. %, то наряду с высокотемпературной фазой титана происходит образование остаточной низкотемпературной α -фазы.

На дифракционных линиях, соответствующим отражениям от кристаллографических плоскостей (100) α -фазы титана, можно заметить асимметрию со стороны малых углов дифракции (рис. 2), что может быть связано с формированием карбида ниобия NbC. Образование карбида NbC может быть связано с присутствием углерода в остаточной атмосфере.

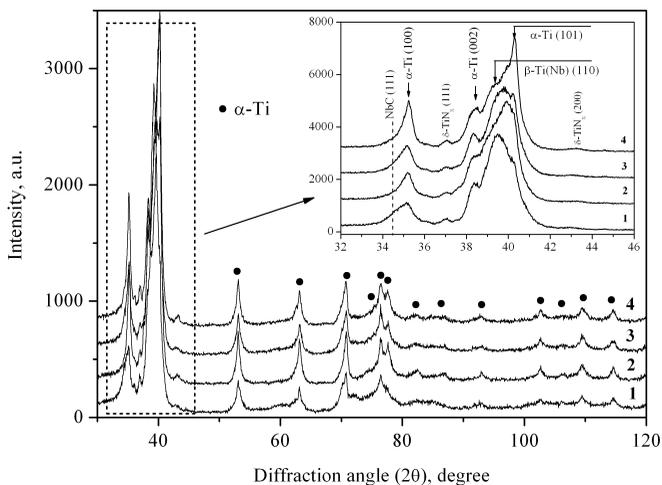


Рисунок 1. Рентгенограммы системы Nb/Ti, подвергнутой воздействию КПП при плотности поглощенной энергии 9 Дж/см² (1), 13 Дж/см² (2), 19 Дж/см² (3) и 23 Дж/см² (4)

Легирование титана ниобием с помощью компрессионных плазменных потоков позволяет повысить микротвердость приповерхностного слоя до 4,5 ГПа (рис. 3), что более чем в два раза превосходит микротвердость нелегированного титана (1,8 –

2,0 ГПа). Микротвердость приповерхностного слоя не зависит от плотности поглощенной энергии плазменного потока, что, по-видимому, является результатом постоянной концентрации ниобия в легированном слое и, как следствие, постоянной его концентрации в твердом растворе β -Ti(Nb). Это позволяет сделать вывод о том, что основным механизмом упрочнения в данном случае является формирование твердого раствора на основе высокотемпературной фазы титана.

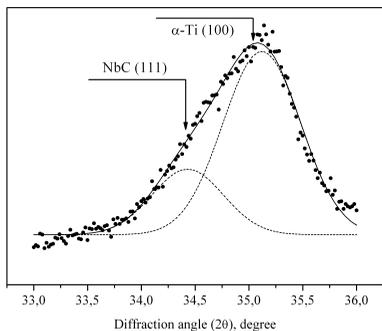


Рисунок 2. Разделение дифракционных линий (100) α -Ti и (111) NbC

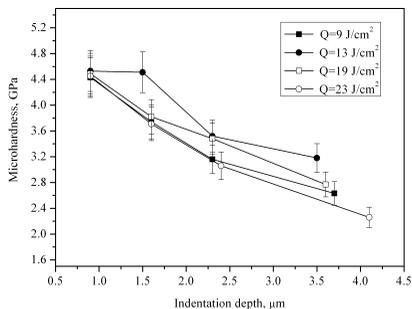


Рисунок 3. Микротвердость поверхностного слоя титана, легированного ниобием при воздействии КПП с различной плотностью поглощенной энергии

Более того, повышенная микротвердость приповерхностного слоя (на глубине до 2 мкм) может быть обусловлена формированием как поверхностного слоя карбида NbC, так и нитрида титана δ -TiN_x, зафиксированного с помощью рентгеноструктурного анализа (рис.1).

Таким образом, воздействие компрессионных плазменных потоков с плотностью поглощенной энергии 9 – 23 Дж/см² на титан с нанесенным покрытием ниобия позволяет сформировать приповерхностные легированные слои с концентрацией ниобия 11-12 ат. %, способствующей стабилизации высокотемпературной β -фазы титана, обеспечивающей упрочнение приповерхностного слоя.

1. V.M. Astashynski, S.I. Ananin, V.V. Askerko, E.A. Kostyukevich, A.M. Kuzmitski, V.V. Uglov, V.M. Anishchik, V.V. Astashynski, N.T. Kvasov, A.L. Danilyuk, Surface and Coating Technology. 180 (2004) 392.
2. В.В. Углов, В.И. Шиманский, Н.Н. Черенда, В.М. Асташинский, Н.Т. Квасов, Физика и химия обработки материалов 6 (2012) 31

**МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ФЕРРИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ
С ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ ПРИ ОБРАБОТКЕ
В ПЛАЗМЕ КОРОННОГО РАЗРЯДА
MODIFICATION OF PROPERTIES OF FERRITE MATERIALS
WITH THE HEXAGONAL STRUCTURE BY TREATMENT
IN CORONA DISCHARGE PLASMA**

М.Н. Шипко¹, В.Г. Костишин², М.А. Степович^{1,3}, В.В. Коровушкин^{1,2}
M.N. Shipko¹, V.G. Kostishin², M.A. Stepovich^{1,3}, V.V. Korovushkin^{1,2}

¹ *Кафедра математики, экономической информатики и вычислительной техники,
Ивановский филиал Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова,
ул. Дзержинского, д. 53, г. Иваново, 153000, Россия;*

² *Кафедра технологии материалов электроники, Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС», Ленинский проспект, д. 4, г. Москва, 119049,
Россия;*

³ *Кафедра высшей математики, Калужский государственный университет
им. К.Э. Циолковского, ул. Степана Разина, д. 26, г. Калуга, 248023, Россия,
m.stepovich@rambler.ru*

The influence of plasma corona discharge on the characteristics and structure of monocrystalline and polycrystalline hexagonal ferrite BaFe₁₂O₁₉ was investigated.

Исследованы процессы, происходящие в плазме коронного разряда в структуре монокристаллического и поликристаллического гексагонального феррита BaFe₁₂O₁₉. Коронный разряд возбуждали в установке при разности потенциалов между электродами (4,5-5,0) кВ. Высоковольтным электродом коронирующей схемы служила игла, а заземленным электродом, на который помещали образец, служил диск; расстояние между электродами составляло (15-20) мм. Исследования образцов до и после обработки выполнены с использованием ядерной гамма-резонансной (ЯГР) спектроскопии (источник γ -квантов Co⁵⁷) и методов определения плотности электрического разряда, накопленного на поверхности образца (индукционный метод Егучи); измерялись также коэрцитивная сила и намагниченность насыщения образцов.

В ЯГР спектре монокристалла BaFe₁₂O₁₉, прошедшего обработку в отрицательной короне в течение 60 часов, обнаружено присутствие дополнительных компонентов от соединения Ba₂Fe₂O₅. В структуре Ba₂Fe₂O₅ кислородные вакансии в решетке расположены упорядоченно, а содержание ионов Ba в 12 раз больше, чем в BaFe₁₂O₁₉. Отсюда можно сделать вывод, что в монокристалле BaFe₁₂O₁₉, помещенном в коронный разряд, происходит обогащение отдельных участков образца ионами бария и кислородными вакансиями, что является следствием интенсивного диффузионного перемещения ионов в образце.

ЯГР спектр образца, полученный в поле коронного заряда, отличается заметным уширением компонент и малой величиной вероятности эффекта Мёссбауэра. Так как длительность регистрации ЯГР спектров одного и того же образца во всех экспериментах была практически одинаковой, то уширение компонентов спектра и уменьшение вероятности эффекта связано с участием ионов железа или Ba^{2+} в диффузионном движении. Наиболее заметное уширение компонентов обнаружено для подрешетки 12к, поэтому параметры диффузионных процессов определены из данных мёссбауэровских экспериментов для указанной подрешетки – см. табл. 1.

Табл. 1. Параметры диффузии, стимулированной электрическим полем в кристалле $BaFe_{12}O_{19}$, рассчитанные для подрешетки 12к

Параметры образцов	Время локализации иона, $\tau \cdot 10^8$ с	Коэффициент диффузии, $D_2 \cdot 10^8$ см ² /с	Энергия активации, E_a эВ	Подвижность ионов, $\mu \cdot 10^{10}$ м ² /(В·с)
Объем	1,1	3,9	0,47	4,5
Поверхность	0,6	8,0	0,49	9,2
Погрешность	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,02$	$\pm 0,5$

Отметим, что коэффициент диффузии вычислен без учета корреляции между отдельными перескоками – для подрешетки 12к такое приближение приемлемо, поскольку только половина узлов 12к занята ионами железа; при учете корреляции коэффициент диффузии может уменьшиться незначительно. А полученные значения подвижности на 5-7 порядков превышают известные значения подвижности в ионных полупроводниках, в частности, в $BaFe_{12}O_{19}$.

В ЯГР спектре образца, полученном в коронном разряде, отчетливо наблюдается увеличение ширины компонент от подрешетки 12к, ионы которой формируют приповерхностный слой кристаллита. Следовательно, диффузия ионов осуществляется преимущественно по поверхности кристаллитов. Это не является необычным, если принять во внимание процессы, происходящие на поверхности и в объеме образца, помещенного в коронный разряд. Известно, что при разряде в межэлектродном пространстве содержится высокая плотность положительных и отрицательных ионов, электронов и фотонов. При попадании на поверхность образца ионы прилипают к ней до тех пор, пока не образуют моноатомный слой. Заряд, накопленный на поверхности образца, создает в его объеме электрическое поле напряженностью до 10^9 В/м (отрицательная корона) и до $(3-5) \cdot 10^8$ В/м (положительная корона). Время достижения равновесия в обоих случаях составляет 1-3 мин. Поэтому фактором, способным стимулировать в монокристалле низкотемпера-

турную диффузию ионов, являются фотоны – так, известно, что при попадании оптических фотонов в кристалл при комнатной температуре происходит значительное (в 10^8 раз) повышение скорости переползания дислокаций. Отметим также, что механизм повышения диффузионной подвижности дефектов при облучении фотонами до сих пор окончательно не выяснен. Ясно лишь, что при попадании в кристалл оптических фотонов с энергией около 2 эВ существенно уменьшается высота потенциального барьера между соседними состояниями ионов.

Причины наблюдавшегося изменения магнитных параметров поликристаллических ферритов могут быть объяснены на основе анализа аналогичных данных, полученных для монокристалла $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, обработанного в отрицательном коронном разряде – см. табл. 2.

Табл. 2. Магнитные свойства монокристалла $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ после обработки в коронном разряде

Параметры образцов (300 К)	Длительность воздействия, час.					Погрешность
	0	12	20	40	60	
$\sigma \cdot 10^7$, А · м ² /кг	62	63	60	58	55	2,0
$K \cdot 10^{-5}$, Дж · м ⁻³	3,40	3,45	3,4	3,2	3,0	0,02

Уменьшение намагниченности насыщения σ и константы анизотропии K феррита легко объяснить изменением его фазового состава и изменением концентрации дефектов вследствие формирования сторонней фазы $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, а повышение коэрцитивной силы поликристаллических ферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ после обработки в коронном разряде можно связать с образованием в отдельных зонах кристаллитов фаз, обогащённых барием и кислородными вакансиями.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания (проект № 1416).

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫХ
ПРОЦЕССОВ В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ ПРИ
НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНАМИ БОРА
SPECTROSCOPIC INVESTIGATIONS OF ION-INDUCED PROCESSES IN
POLYMETHYLMETHACRYLATE AT LOW-ENERGY BORON-ION
IMPLANTATION**

Т.С. Кавецкий^{1,2}, А.Л. Степанов^{3,4,5}
T.S. Kavetskiy^{1,2}, A.L. Stepanov^{3,4,5}

¹*Drohobych Ivan Franko State Pedagogical University, 24 I.Franko Str.,
82100 Drohobych, Ukraine, e-mail: kavetskiy@yahoo.com;*

²*The John Paul II Catholic University of Lublin, 14 Al. Raclawickie, 20-950 Lublin, Poland*

³*Kazan Physical-Technical Institute, Russian Academy of Sciences, 10/7 Sibirskiy Trakt.,
420029 Kazan, Russian Federation*

⁴*Kazan National Research Technological University, 68 Karl Marx Str.,
420015 Kazan, Russian Federation*

⁵*Kazan Federal University, 18 Kremlevskaya Str., 420008 Kazan, Russian Federation*

Ion implantation of polymers is a subject of stimulating and growing investigations from past to modern time [1-6]. The interest to ion-irradiated polymers is due to the ion implantation being one of the effective technological methods to turn dielectric polymers into conducting semiconductors [1] as well as a high potential of ion implantation for improving surface-sensitive mechanical properties of polymers for hard-materials applications [2]. The implantation-induced structural changes of polymers result in the scission and cross-linking of polymer chains, formation of volatile low-molecular fragments followed by their degassing and carbonization of the implanted layer [3,5]. In this work, the recent results of spectroscopic investigations of ion-induced processes in 40 keV B⁺-ion implanted polymethylmethacrylate (B:PMMA) with doses from 6.25×10¹⁴ to 5.0×10¹⁶ ions/cm² are reviewed.

The concept of formation of defects during radiation damage of the B:PMMA polymer structure with appearance of free radicals at lower ion doses (< 10¹⁶ ions/cm²) and carbonization at higher ion doses (> 10¹⁶ ions/cm²) is examined by measuring of Doppler broadening of positron annihilation γ rays as a function of incident positron energy and positron annihilation lifetime at positron energy of 2.15 keV in slow positron beam spectroscopy (SPBS) [7]. Also, structural modification of the B:PMMA is considered from positron annihilation lifetime parameters as a function of temperature in the range of 50-298 K [8]. Additional test of carbonization processes in the B:PMMA at higher ion doses is performed using Raman spectroscopy measurements in the 400-3800 cm⁻¹ range [9]. Besides, the results of SRIM simulation for 40 keV He⁺, P⁺, Cl⁺, Cu⁺, Ag⁺, and Xe⁺ ions implanted

into PMMA are reported here to be compared with the data of 40 keV B⁺, O⁺, and Au⁺ ions implanted into the same polymer [7].

The B⁺-ion implantation with the energy of 40 keV, doses from 6.25×10^{14} to 5.0×10^{16} ions/cm² and current density $< 2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ into the optically transparent PMMA plates was performed under a pressure of 10^{-5} Torr at room temperature by an “ILU-3” ion accelerator at the Kazan Physical-Technical Institute (KPTI, Russia). SPBS experiments were carried out at the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST, Japan). Details of these measurements are reported in [7]. Temperature dependent positron annihilation lifetime (PAL) experiments in the range of 50–298 K for the PMMA and B:PMMA at selected doses of 3.13×10^{15} and 3.75×10^{16} ions/cm² were carried out at the Institute of Physics, Slovak Academy of Sciences (IPSAS, Slovakia). Details of the temperature dependent PAL measurements are reported in [8]. Raman spectra were recorded with the aid of a Renishaw Raman inVia Reflex spectrometer in the 400–3800 cm⁻¹ range using the 514 and 785 nm laser lines at The John Paul II Catholic University of Lublin (KUL, Poland). Details of the Raman measurements are reported in [9]. SRIM simulations were performed using the free of charge software of version SRIM-2013 [10].

The typical SPBS results obtained and their explanation for the investigated B:PMMA have been presented in [7]. It should only be emphasized here the results of variable-energy Doppler broadening of annihilation line (DBAL) and PAL measurements at incident positron energy of 2.15 keV are found to be in consistence (Fig. 1). That is, the decreasing suddenly the Doppler $S(E)$ values and an absence of any observable *ortho*-positronium (*o*-Ps) yield (intensity ~ 0) for the implanted samples at higher ion doses are detected to be explained due to carbonization effect, taking into account that no *o*-Ps yield has been observed in carbon based materials [11]. Thus, the expected two processes of polymer structure modification upon low-energy ion implantation – scission of polymer chains and appearance of free radicals preceding the aggregation of the clusters resulting in the formation of network of conjugated bonds at lower ion doses ($< 10^{16}$ ions/cm²) and carbonization at higher ion doses ($> 10^{16}$ ions/cm²) – are plausibly confirmed [7].

The results of temperature dependent PAL measurements of the B:PMMA samples have been presented in [8]. Two structural transitions in the vicinity of ~ 150 and ~ 250 K, ascribed to γ and β transitions, respectively, should be noted here, which are observed in the both PMMA and B:PMMA. However, the broadening of lifetime distribution observed at higher ion dose (3.75×10^{16} ions/cm²) could be explained as a next step of local destruction of polymeric structure, resulting in generation of additional free volumes.

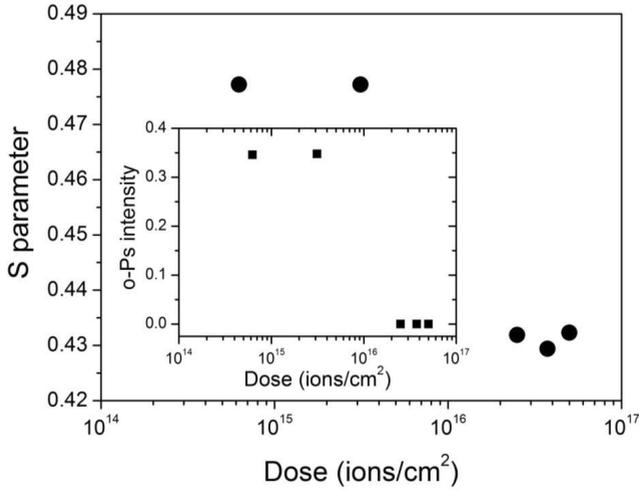


Fig. 1. Dose dependence of S parameter and *ortho*-positronium *o*-Ps intensity at incident positron energy of 2.15 keV for B:PMMA. The error bars are within the size of the symbol [7].

The Raman spectra recorded with two lasers emitting at 514 and 785 nm in the 400–3800 cm^{-1} range have showed the formation of new C=C and C–C bands and decreasing intensity of CH₂, C=O, O–CH₃ and C–H bands for the as-implanted samples at higher ion doses ($> 10^{16}$ ions/cm²) [9]. The Raman spectroscopic features obtained should be interpreted as the additional support for carbonization processes upon high-dose ion implantation revealed with slow positron beam spectroscopy experiment [7].

The SRIM simulation results for the 40 keV B⁺-implantation into PMMA have been reported in [7]. Numerical values of SRIM simulation for the 40 keV He⁺, B⁺, O⁺, P⁺, Cl⁺, Cu⁺, Ag⁺, Xe⁺, and Au⁺ ions into PMMA are gathered in Table 1.

Table 1. SRIM simulation results for ion implantation into PMMA at energy of 40 keV (^adata from the work [7]; ^bdata from www.webelements.com; ^cdata are estimated with error ± 5 nm).

Ion	^b Atomic weight	^c $R_{\text{max}}^{\text{Ion}}$, nm	$R_{\text{p}}^{\text{Ion}}$, nm	$\Delta R_{\text{p}}^{\text{Ion}}$, nm	$R_{\text{max}}^{\text{V}}$, nm	R_{p}^{V} , nm
He ⁺	4.0026	880	593	102	820	560
^a B ⁺	10.81	400	253	58	380	220
^a O ⁺	15.999	300	169	45	280	150
P ⁺	30.974	200	99	29	190	70
Cl ⁺	35.45	160	85	23	170	60
Cu ⁺	63.546	130	69	18	140	40
Ag ⁺	107.87	100	56	11	95	35
Xe ⁺	131.29	90	56	10	90	30
^a Au ⁺	196.97	75	54	7	60	25

As an example, a predicted thickness of the modified PMMA by 40 keV accelerated B⁺ ions could be estimated as follows. A mean penetration range (R_p^B) is about 253 nm with a longitudinal straggling (ΔR_p^B) of 58 nm in the Gaussian depth distribution. The assumed predicted thickness of the modified PMMA surface layer ($R_p^B + 2\Delta R_p^B$) is about 369 nm, and the maximum penetration depth (R_{max}^B) is about 400 nm. At the same time, the vacancy distribution gives a maximum damage around $R_p^{V,B} = 220$ nm and maximum depth up to around $R_{max}^{V,B} = 380$ nm. So, the estimations performed for various ions, listed in Table 1, show the possible modification of PMMA surface upon low-energy ion implantation in dependence on the ion mass to be further examined experimentally by positrons and other suitable techniques. Such values could also be useful in practice for evaluation of geometrical parameters of implanted polymer layers.

In conclusion, the recent results obtained by SPBS, temperature dependent PALS, Raman spectroscopy and SRIM simulation for the 40 keV B:PMMA with ion doses from 6.25×10^{14} to 5.0×10^{16} ions/cm² are reviewed. The expected two processes of polymer structure modification upon low-energy ion implantation are evidently confirmed. It is also found that B⁺-ion implantation leads to structural changes connected with different distribution of free volume formed in polymer matrix in dependence on ion dose. Besides, the gathered in this work SRIM results for the 40 keV He⁺, B⁺, O⁺, P⁺, Cl⁺, Cu⁺, Ag⁺, Xe⁺, and Au⁺ ions implanted into PMMA are supposed to be important in practice for evaluation of geometrical parameters of implanted polymer layers.

T.S. Kavetsky is grateful to the SAIA for scholarships at the IPSAS within the NSP of the Slovak Republic and the SFFR (No. F52.2/003) and MES of Ukraine (No. 0114U002616) for financial support. A.L. Stepanov was supported by the RSF (No. 14-13-00758) in Russia.

1. B. Wasserman, G. Braunstein, M.S. Dresselhaus, G.E. Wnek, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 27 (1983) 423.
2. E.H. Lee, G.R. Rao, M.B. Lewis, L.K. Mansur, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 74 (1993) 326.
3. D.V. Sviridov, Russ. Chem. Rev. 71 (2002) 315.
4. A.L. Stepanov, Tech. Phys. 49 (2004) 143.
5. V.N. Popok, Rev. Adv. Mater. Sci. 30 (2012) 1.
6. T. Kavetsky, N. Lyadov, V. Valeev, V. Tsmots, T. Petkova, V. Boev, P. Petkov, A.L. Stepanov, Phys. Stat. Sol. C 9 (2012) 2444.
7. T. Kavetsky, V. Tsmots, A. Kinomura, Y. Kobayashi, R. Suzuki, H.F.M. Mohamed, O. Šauša, V. Nuzhdin, V. Valeev, A.L. Stepanov, J. Phys. Chem. B 118 (2014) 4194.
8. T.S. Kavetsky, V.M. Tsmots, S.Ya. Voloshanska, O. Šauša, V.I. Nuzhdin, V.F. Valeev, Y.N. Osin, A.L. Stepanov, Low Temp. Phys. 40 (2014) 747.
9. T.S. Kavetsky, J. Nowak, J. Borc, J. Rusnák, O. Šauša, A.L. Stepanov, Spectroscopy Letters, in press, <http://dx.doi.org/10.1080/00387010.2015.1044113>.
10. <http://www.srim.org/>
11. J. Krištiak, K. Krištiakova, O. Šauša, Phys. Rev. B 50 (1994) 2792.

Авторский указатель

Aboy M.	2-58	Bernstein J.	1-255
Abramof E.	3-249	Bernstoff S.	3-18
Achard J.	3-45	Berzhansky V.N.	1-97
Achkasov K.	3-45	Bidlevich O.A.	3-320
Agafonov Yu.A.	3-60	Biira S.	2-100
Agulló-López F.	1-270	Bischoff L.	1-65
Åhlgren E.H.	2-207	Bogdanović Radović I.	3-18
Ainabayev A.	2-52	Bondarenko G.G.	3-218
Akilbekov A.T.	3-68	Borisov A.	1-249
Al'zanova A.E.	3-68	Borisov A.G.	1-202
Alekseev A.V.	2-89	Borisyuk Yu.V.	2-109
Alikin D.O.	2-172	Borodin D.	1-82
Alkilbekov A.	1-277	Böttger R.	1-65
Allain J.P.	3-24	Bouffard S.	1-29
Andreeva N.V.	3-169	Boulle A.	2-20
Andrievski R.A.	3-53	Bozhko S.I.	2-197
Anisimov A.N.	2-13	Brongersma H.H.	1-74
Antonov V.A.	2-13	Brüner P.	1-74
Ao H.H.	1-201	Buga S.G.	1-78, 1-113
Aoki T.	1-260	Buljan M.	3-18
Armon E.	1-255	Bundesmann C.	2-39
Arulanantham R.	2-43	Burgdörfer J.	1-171
Assmann W.	1-63	Busse C.	2-207
Astashynski V.M.	3-41	Bykov I.	3-153
Atkinson P.	1-249	Cartry G.	3-45
Aumayr F.	1-17	Caruso F.	1-266
Azarov A.Yu.	2-30	Channagiri J.	2-20
Babunts R.A.	2-13	Chekmazov S.V.	2-197
Bachiller-Perea D.	1-270, 2-20, 2-93	Cherenda N.N.	3-41
Baizhumanov M.	1-277	Chernysh V.S.	1-74
Banerjee S.	3-157	Coad P.	3-153
Barabanenkov M.Yu.	3-60	Cohen Y.	1-255
Barabash S.	1-185	Ćosić M.	1-153
Batrakov A.A.	2-62	Cristaudo V.	1-22
Bekkerman A.	1-255	Crouse P.	2-100
Bellacicca A.	1-266	Cun H.	2-43
Belotelov V.I.	1-97	Dauletbekova A.	1-277
Belova N.E.	3-150	Dauletbekova A.K.	3-68
Berdnikova M.A.	2-109	Debelle A.	1-270, 2-20, 2-93
van der Berg N.G.	2-211, 3-105	Debiossac M.	1-202, 1-249

Declémy A.	2-20	Heinig K.-H.	1-65
Delcorte A.	1-22	Heller R.	1-17
Demarche J.	1-245	Henmi A.	2-43
Djurabekova F.	1-326, 2-7, 2-78	Herbig C.	2-207
Dražić G.	3-18	Hirooka Y.	3-157
Du X.L.	2-30	Hlatshwayo T.T.	1-86, 2-211, 3-105
Dubey S.K.	2-66	Hlawacek G.	1-53
Dybyspayeva K.	2-52	Holybee B.	3-24
Eddrief M.	1-249	Hübner R.	1-59
Efimov Yu.P.	1-280	Iannuzzi M.	2-43
Eidelman K.B.	2-232	Idei H.	3-157
Eksaeva A.A.	1-82, 3-298	Il'in A.I.	3-60
Eliseev S.A.	1-280	Insepov Z.	2-52
Etgens V.	1-249	Ionov A.M.	2-197
Facsko S.	1-17, 1-59, 3-24	Ishihara A.	1-260
Feder R.	2-39	Ivanov V.A.	2-48
Feng Z.	1-201	Jakšić M.	3-18
Filimonov A.V.	3-169	Janse van Vuuren A.	2-67
Filippov G.	1-197	Jany B.R.	1-159
Finocchi F.	1-249	Jiménez-Rey D.	1-270
Fisher M.R.	3-218	Jolie W.	2-207
Fitzgerald S.P.	1-326	Jones B.	1-245
Fujisawa A.	3-157	Kapitonov Yu.V.	1-280
Garrido F.	2-20	Kapustin A.A.	2-197
Gasparyan Yu.	3-153, 3-245, 3-294	Kapustin Yu.V.	3-150
Gicquel A.	3-45	Karabeshkin K.V.	2-78
Gorobchuk A.G.	3-230	Karaseov P.A.	2-78
Goryachev A.V.	2-62	Karavainikov A.V.	1-97
Gosset D.	2-20	Karlušić M.	3-18
Greber T.	2-43	Kaziev A.	3-274, 3-98
Grehl T.	1-74	Khemliche H.	1-202, 1-249
Grenzer J.	1-59	Khodachenko G.	2-109, 3-274
Grime G.	1-245	Khokhlov N.E.	1-97
Gruber E.	1-17	Kimura K.	1-29
Gumarov G.G.	2-89	Kirkpatrick S.	2-52
Gutorov K.	3-49	Kirshner A.	1-82
Hanada K.	3-157	Kiselev D.A.	2-228
Hanif M.	1-47	Kitayama T.	1-29
Hao Xiao-Tao	3-7	Kobayashi M.	3-157
Hasegawa M.	3-157	Kodaira S.	1-176, 1-201
Hassanein A.	3-147	Kogut D.	3-45
Hayashi H.	1-29	Kolodko D.	2-82, 3-98

Kolodney E.	1-255	Michely T.	1-35, 2-207
Komarov F.F.	3-68	Mikhailova T.V.	1-97
Kornich G.V.	1-113, 1-121, 1-78	Mil'chanin O.V.	3-68
Koroleva E.Y.	3-169	Milani P.	1-266
Kossyi I.A.	2-25	Minnai C.	1-266
Kotakoski J.	2-207	Mishra K.	3-157
Krashennnikov A.V.	2-207	Momeni A.	1-202, 1-249
Krashennnikov S.I.	3-140, 3-272, 3-298	Monakhov E.V.	2-30
Krat S.	3-153, 3-294	Mu Z.	1-202
Kreter A.	1-82	Mulier M.	1-249
Kristya V.I.	3-218	Muñoz-Martín A.	1-270
Krok F.	1-159	Nagashima Y.	3-157
Kuhudzai R.J.	2-211	Nagele S.	1-171
Kuleshov A.K.	3-41	Nakajima K.	1-29
Kulikauskas V.S.	2-62	Nakamura K.	3-157
Kupriyanov I.N.	2-13	Narumi K.	1-29
Kurmaev V.	2-82, 1-82	Naumkin A.V.	2-74
Kuronen A.	2-7, 2-78	Neethling J.N.	2-67, 3-118
Kuzmin A.	3-157	Negashev S.A.	2-172
Kuzmitski A.M.	3-41	Nešković N.	1-153
Kuznetsov A.Yu.	2-30	Neumann H.	2-39
Laenger M.	1-82	Nikiel M.	1-159
Lalmi B.	1-249	Njoroge E.G.	1-86, 2-156, 3-105
Layet J.M.	3-45	Nordlund K.	1-326, 2-7, 2-78
Li J.S.	1-176, 1-201	Norris S.A.	3-24
Likonen J.	3-153	Nuzdin V.I.	2-89
López P.	2-58	Nyawo T.G.	1-86
Lovcjus V.A.	1-280	O'Connell J.	3-118
Ludwig K.	3-24	Odudemowo O.S.	2-156
Lunca-Popa P.	1-202	Ogorodnikova O.V.	3-30
Malherbe J.B.	1-86, 2-100, 2-156, 2-211, 2-34, 3-105	Onchi T.	3-157
Marenkov E.D.	1-82, 3-272, 3-298	Oreshnikova N.M.	2-109
Marqués L.	2-58	Osterwalder J.	2-43
Martinenko Yu.V.	3-150	Ou X.	1-59
Matjacic L.	1-245	Ovsyankin V.V.	1-280
Matsuda M.	1-29	Oyama Y.	3-157
Matsuo J.	1-260	Pal'yanov Yu.N.	2-13
Matsuoka K.	3-157	Palitsin I.S.	2-172
Mayer M.	3-153	Palitsin V.	1-245
Mayne A.	1-202	Parviainen S.	1-326
Mejai N.	2-20	Pazourek R.	1-171
Meshcheryakova E.	3-274	Pedrys R.	1-159

Pelaz L.	2-58	Seki T.	1-260
Pellegrino S.	2-20	Sergeeva D.Yu.	1-362
Pereyaslavtsev A.Yu.	2-74	Shapochkin P.Yu.	1-280
Petrov V.V.	1-280	Shaposhnikov A.N.	1-97
Petrov Yu.V.	1-280	Sharma S.	3-157
Petrović S.	1-153	Shcherbachev K.D.	2-228, 2-232
Petukhov V.Yu.	2-89	Shubina A.	3-245
Pisarev A.	1-40, 2-109, 3-153, 3-245, 3-274, 3-294	Shur V.Ya.	2-172
Podkopaev A.A.	3-60	Shustov V.A.	2-89
Podlesnyi S.N.	2-13	Shyrokorad D.V.	1-78
Podolyako F.	3-49	Simonin A.	3-45
Poleunis C.	1-22	Sinelnikov D.	2-82, 3-98
Popkov A.S.	3-294	Škerekň T.	1-70
Popok V.N.	1-47	Skryleva E.A.	2-228
Popov V.P.	2-13	Smirnov A.A.	2-197
Pospisilova E.	1-22	Solovev N.	2-82
Pradhan N.	2-66	Sorokin I.	3-49, 3-320
Privezentsev V.V.	2-232, 2-62	Sorokin M.V.	1-277
Prokopov A.R.	1-97	Strelkov P.S.	3-141
Protasova S.G.	2-197	Strikhanov M.N.	1-362
Pryakhina V.I.	2-172	Sun Ya.Q.	1-201
Pshenov A.A.	3-298	Svensson B.G.	2-30
Radić N.	3-18	Szajna K.	1-159
Rappl P.H.O.	3-249	Tabachkova N.Yu.	2-232
van Renterghem W.	3-153	Takagi I.	3-157
Ren W.	2-7	Thabethe T.T.	1-86
Rogov A.V.	3-150	Theron C.C.	2-156, 3-105
Roncin P.	1-202, 1-249	Thomé L.	2-20, 2-93
Ruiz M.	2-58	Tian M.M.	1-201
Ruset C.	3-153	Tishchenko A.A.	1-362
Rusinov A.	3-157	Titov A.I.	2-78
Russell M.F.	3-11	Toulemonde M.	1-29, 1-63
Ruzibaev A.	1-326	Trautmann C.	1-63
Safronov L.N.	2-13	Tsipinyuk B.	1-255
de Saint-Aubin G.	3-153	Tsujimoto M.	1-29
Saitoh Y.	1-29	Tumarkin A.V.	2-109, 3-98
Sakamoto M.	3-157	Uglov V.V.	3-41
Sakharov A.S.	2-48	Ullah M.W.	2-7, 2-78
Santos I.	2-58	Ulyanov D.K.	3-141
Sataka M.	1-29	Vizgalov I.	3-49, 3-320
Sattonnay G.	2-20	Vlasukova L.A.	3-68
Schwartz K.	1-277	Volkov V.T.	3-60

Vysokikh Yu.E.	1-97	Бабенко П.Ю.	1-181, 1-206
Walsh M.	2-52	Бажин А.И.	3-233
van der Walt J.	2-100	Балакшин Ю.В.	2-220
Wang X.	1-59	Барат А.А.	3-207
Webb R.	1-245	Бардышев И.И.	1-91
Wendler E.	2-156, 2-67, 2-211	Басалай А.В.	3-328
Widdowson A.	3-153	Батраков А.А.	1-124, 3-210, 3-56
Wieser M.	1-185	Бачурин В.И.	2-144, 2-96
Wilhelm R.A.	1-17	Беграббеков Л.Б.	3-165, 3-173, 3-237
Wrana D.	1-159	Бедин С.А.	1-214
Yasuda N.	1-176, 1-201	Бекпулатов И.Р.	2-186, 2-190, 2-193
Yermolenko O.A.	1-113	Белкова Ю.А.	1-177
Youshida N.	3-157	Белов А.И.	3-101
Yuvchenko V.N.	3-68	Белоглазова П.А.	2-213
Zatekin V.V.	2-62	Белых С.Ф.	1-94
Zdorovets M.	1-277	Березнзева Е.В.	2-213
Zhang D.H.	1-176, 1-201	Бержанский В.Н.	3-130
Zhou H.	3-157	Бибилашвили А.П.	2-105
Zibrov M.	3-245, 3-274	Блащенко Н.М.	1-322
Zinenko V.I.	3-60	Бобков В.В.	1-307, 1-338, 2-101
Zugarramurdi A.	1-202, 1-249	Боброва Е.А.	2-105
Zushi H.	3-157	Богданова Е.А.	2-224
Абади Г.	3-134	Божко Н.Н.	3-214
Абгарян В.К.	3-268	Болтаев Х.Х.	2-200
Абросимова Н.Д.	2-86	Бондарева А.Л.	3-64, 3-90
Агафонов Ю.А.	2-124	Борисов А.М.	3-222, 3-33
Айрапетов А.А.	3-173	Борисов С.В.	2-224
Александров В.А.	1-240	Борисовский П.А.	1-311
Амиров И.И.	3-110, 3-176, 3-249	Бородкина И.Е.	1-102
Андреев В.В.	3-180	Борц Я.	2-132
Андреева Ю.О.	1-299	Бринкевич Д.И.	2-168
Андрианова Н.Н.	3-33	Бронский В.С.	1-185
Антонов И.Н.	2-120, 3-101	Брюквина Л.И.	3-227
Арустамов В.Н.	3-184, 3-188, 3-192, 3-196, 3-200, 3-204	Бужинский О.И.	3-316
Асташинский В.М.	3-328, 3-332	Бунтов Е.А.	3-87
Атабаев Б.Г.	1-288, 1-292	Бурмистров А.А.	3-210
Афанасьев В.П.	1-295, 1-299, 1-303	Валеев В.Ф.	2-216, 2-71
Афанасьев М.С.	3-240	Валиков Р.А.	2-116
Афанасьева И.А.	1-307	Васильева Л.А.	3-180
Ашууров Х.Б.	3-184, 3-188, 3- 192, 3-196, 3-200, 3-204	Васюков В.М.	3-76
		Вернигоров К.Б.	3-283
		Визгалов И.В.	1-334, 3-291

Виленский А.И.	2-113	Донаев Б.Д.	2-200
Виноградов А.В.	3-222	Донаев С.Б.	3-80
Владимиров А.Ф.	1-315	Дорошко А.В.	2-164
Власукова Л.А.	2-67	Доронин Ф.А.	3-214
Волков Н.В.	1-106, 2-116, 3-72	Дуда Е.В.	1-110
Волков С.С.	1-318	Боброва Е.А.	2-105
Волосова М.А.	3-312	Евсин А.Е.	3-165, 3-237
Воробьев В.В.	2-71	Егоров В.К.	3-240
Воробьева Е.А.	3-283	Егоров Е.В.	1-233, 3-240
Воробьева Н.С.	1-189	Ермаков Ю.А.	1-117, 2-128
Воронина Е.Н.	3-283, 3-287	Ефимов В.С.	3-83
Востриков В.Г.	3-222	Ефременко Д.С.	1-299
Гайнуллин И.К.	1-210	Жилияков Л.А.	3-287
Галляудинов М.Ф.	2-203	Загорский Д.Л.	1-214
Гамаюнова Л.А.	2-101	Захаров А.М.	3-165
Гановичев Д.А.	3-309	Зацепин А.Ф.	3-87
Гаспарян Ю.М.	1-193, 3-83	Зеленина И.С.	1-307
Голубев О.Л.	1-322	Зельцер И.А.	1-330
Гордеев А.А.	3-237	Зибров М.С.	1-193
Горлачев Е.С.	3-249	Зилова О.С.	3-210
Горшков О.Н.	3-101	Зимин С.П.	3-249
Гранкин В.П.	1-365, 3-233	Зиненко В.И.	2-124
Гранкин Д.В.	3-233	Зиновьев А.Н.	1-181, 1-206, 1-217
Григорьев С.Н.	3-312	Зияев Б.А.	1-288, 1-292
Григорян Д.Д.	3-207	Злоцкий С.В.	3-134
Грицына В.В.	1-307	Змиевская Г.И.	3-64, 3-90
Грязев А.С.	1-299, 1-303	Зудин Д.Ю.	2-86
Губский К.Л.	3-316	Зыкова Е.Ю.	1-273
Гумаров Г.Г.	2-216	Иванов А.В.	1-221
Гусева Д.Г.	3-76	Иванов Д.А.	1-124, 3-56
Гусейнов Д.В.	2-120	Иванова С.В.	3-253
Гуторов К.М.	3-291	Иешкин А.Е.	1-117, 2-128
Двойченкова О.А.	3-165	Изюмов М.О.	3-176
Девятко Ю.Н.	3-161	Ионов А.М.	1-189
Денисов А.Е.	2-216	Йе Наинг Тун	3-264
Денисов С.А.	2-120	Кавецкий Т.С.	2-132
Джаббарганов Р.	1-288, 1-292	Казаков В.А.	3-33
Джемилев Н.Х.	1-127	Калин Б.А.	2-116
Джурабекова Ф.Г.	2-160, 2-236	Камардин А.И.	3-257, 3-306
Дмитриевский А.А.	3-76	Каплевский А.С.	3-165
Долгов А.С.	1-365	Капля П.С.	1-295, 1-299, 1-303
Долидзе Н.Д.	2-105	Капустин С.Н.	1-131

Капустин Ю.В.	2-179	Лесневский Л.Н.	3-253
Карабешкин К.В.	2-136	Липко С.В.	3-227
Карасёв П.А.	2-136	Литвинов В.А.	1-338
Касаткин А.П.	3-101	Лозован А.А.	1-94
Кахрамонов Б.Р.	3-184, 3-188, 3-192, 3-196, 3-200, 3-204	Лубенченко А.В.	1-124, 3-56
Качалин Г.В.	3-210	Лубенченко О.И.	1-124, 3-56
Кашкаров Е.Б.	1-147, 3-94	Лысова И.В.	1-229
Квасов Н.Т.	3-134	Людин В.Б.	3-222
Киселева Е.С.	3-260	Ляпунов Н.В.	1-303
Китаева Т.И.	1-318	Ляховецкий М.А.	3-253
Коваленко С.Ф.	1-127	Макаров Д.Н.	1-284
Коваль О.А.	1-334	Максимов С.Е.	1-127, 1-139, 2-160
Ковешников С.В.	3-302	Макунин А.В.	3-283
Ковивчак В.С.	2-140	Манухин В.В.	3-207
Ковтуненко Ю.И.	2-101	Мартыненко Ю.В.	2-179
Комаров Ф.Ф.	2-67, 3-37	Матвеев В.И.	1-131, 1-284
Константинов С.В.	3-37	Матыс В.Г.	2-164
Коренков В.В.	3-76	Машкова Е.С.	3-33
Корнеева Е.А.	3-118	Мелузова Д.С.	1-217
Корнич Г.В.	1-110	Мильчанин О.В.	2-67
Коровушкин В.В.	3-324, 3-336	Миннебаев К.Ф.	1-135, 1-342
Королев Д.С.	3-101	Михайлов А.Н.	1-229, 3-101
Коротков В.В.	1-214	Михайлов Ф.Н.	2-149
Костишин В.Г.	3-324, 3-336	Можчи́ль Р.Н.	1-189
Котенев В.А.	1-91	Мокрушин А.Д.	1-233, 1-91
Кошечев В.П.	1-225	Молчанов А.В.	2-128
Красильник З.Ф.	2-120	Моос Е.Н.	1-311, 1-330
Краузе С.	1-124	Моргун Д.А.	1-225
Кривелевич С.А.	2-144, 2-96	Мордкович В.Н.	2-105
Кристя В.И.	3-264	Морозов С.Н.	1-346, 1-350
Крит Б.Л.	3-222	Моховиков М.А.	2-67
Круглов К.И.	3-268	Мусин А.И.	1-143
Кузнецов А.П.	3-316	Нагайбеков Р.Б.	3-192, 3-196
Кузьмицкий А.М.	3-328, 3-332	Наговицина О.А.	3-253
Куприянов И.Б.	3-83	Надирадзе А.Б.	3-278
Кухаж Ю.Ю.	2-132	Назаров А.В.	2-220
Ласковнев А.П.	3-328	Назаров А.М.	3-302
Ле Чжан	3-94	Назаров В.Г.	3-214
Леб Х.	3-268	Наумов В.В.	3-110, 3-176, 3-249
Леонов А.В.	2-105	Нежданов А.В.	2-120
Лепехов А.П.	3-210	Никитенков Н.Н.	1-147, 3-94, 3-260
		Никитина А.А.	3-118

Никитина Е.И.	3-316	Рахматуллин Р.Р.	3-278
Ниматов С.Ж.	2-152, 2-200	Редькин А.Ф.	1-189
Новиков В.В.	3-161	Ризаханов Р.Н.	3-33
Новиков Л.С.	3-283, 3-287	Рогов А.В.	2-179
Новиков Н.В.	1-177	Романов Р.И.	3-312
Нормуратов М.Т.	2-240	Руденко А.И.	1-311
Нуждин В.И.	2-71	Рузибаева М.К.	2-183
Нурматов Н.А.	1-354	Руми Д.С.	2-152
Оджаев В.Б.	2-168	Русакова Ж.П.	1-311
Оксенгендлер Б.Л.	1-139, 2-160	Рыженков А.В.	3-210
Оксенок И.И.	1-307, 1-338	Рыжов Д.А.	1-307
Олейников И.В.	3-72	Рысбаев А.С.	2-186, 2-190, 2-193
Осин Ю.Н.	2-71	Рябцев С.А.	1-193
Паволоцкий А.Б.	1-124, 3-56	Саббатковский К.Г.	2-113
Пальянов Ю.Н.	3-33	Сабирзянов Н.А.	2-224
Панина Т.А.	1-225	Савушкин О.В.	1-330
Панова Т.В.	2-140	Савушкина С.В.	3-222
Парфёнов Д.А.	1-214	Савченков А.В.	3-316
Пархоменко И.Н.	2-67	Садовский Я.А.	3-173
Пархоменко Л.А.	2-175	Сайдахмедов Р.Х.	3-257
Пасечник Л.А.	2-224	Самойлов В.Н.	1-143
Петухов В.Ю.	2-216	Сарайкин В.В.	2-124
Писарев А.А.	1-193, 3-83	Сатторов Х.М.	1-354
Питиримова Е.А.	3-33	Сафонов Д.А.	1-106
Погребняк А.Д.	3-37	Селоков Р.В.	3-110
Подолько Ф.С.	3-291	Сергеев В.А.	3-101
Полянский М.Н.	3-222	Серебряков А.Е.	2-128
Поплавский В.В.	2-164	Сигалаев С.К.	3-33
Попов В.П.	3-33	Симонов А.А.	3-306
Порезанов Н.П.	3-83	Скачков В.М.	2-224
Просолович В.С.	2-168	Скуратов В.А.	2-67, 3-118
Простомолотов А.И.	2-168	Слесарев А.И.	3-87
Протасова С.Г.	1-189	Смирнов В.А.	1-233
Псарев В.И.	2-175	Смоланов Н.А.	3-114
Пустовит А.Н.	1-236	Соколов И.А.	3-309
Пушилина Н.С.	2-213	Солодухин И.А.	3-134
Раббимов Э.	3-80	Сорокин И.А.	3-291
Раджабов Т.Д.	3-302, 3-306	Сохацкий А.С.	3-118
Расулев У.Х.	1-346	Старовойтов Р.И.	2-101
Рау Э.И.	1-358	Степанов А.В.	3-122, 3-126
Рахадиллов Б.К.	3-309	Степанов А.Л.	2-132, 2-71
Рахимов А.М.	2-190	Степихова М.В.	2-120

Степович М.А.	3-324, 3-336	Хожиев Ш.Т.	1-127
Столяров В.П.	3-214	Хомяков О.В.	3-161
Сутыгина А.Н.	1-147	Хоружий В.Д.	1-365
Сыпченко В.С.	3-260	Хохлов А.В.	1-185
Сыртанов М.С.	3-94	Худайкулов И.Х.	3-184, 3-188, 3-192, 3-196, 3-200, 3-204
Сысоева Н.В.	3-72	Хужаниязов Ж.Б.	2-186, 2-190, 2-193
Талипов Н.	1-354	Цветков И.В.	1-102
Талипова Ш.А.	2-186	Цивадзе А.Ю.	1-91
Татаринцев А.А.	1-358	Черенда Н.Н.	3-328, 3-332
Ташатов А.К.	3-80	Черник В.Н.	3-283, 3-287
Ташмухамедова Д.А.	2-236, 2-240, 3-80	Чернов И.П.	2-213
Теплова Я.А.	1-177	Черныш В.С.	1-117, 2-128, 2-220,
Тетельбаум Д.И.	1-165, 2-120, 3-101	Чиркин М.В.	2-128
Титов А.И.	2-136	Чирков В.В.	2-216
Тищенко Л.П.	2-101	Чулкин Д.А.	3-161
Ткаченко Н.В.	3-222	Шапошников А.Н.	3-130
Толпин К.А.	1-135	Шевченко Д.И.	1-307, 1-338
Толстогузов А.Б.	1-94	Шематович В.И.	1-185
Томилин С.В.	3-130	Шемухин А.А.	2-220
Томилина О.А.	3-130	Шенгуров В.Г.	2-120
Трушин В.Н.	2-120	Шергин А.П.	1-181, 1-206
Тугаринов С.Н.	3-316	Шигалугов С.Х.	1-365
Тугушев В.И.	1-127	Шигин П.А.	3-165
Тукфатуллин О.Ф.	1-127	Шилобреева С.Н.	1-185
Туленбергенев Т.Р.	3-309	Шиманский В.И.	3-134, 3-332
Тураев Н.Ю.	1-139	Шипко М.Н.	3-324, 3-336
Тюрин Ю.И.	1-365, 3-94	Широкова А.Г.	2-224
Углов В.В.	3-134, 3-328, 3-332	Штанов Ю.Н.	1-225
Умирзаков Б.Е.	2-183, 2-200, 2-236, 2-240	Шуклинов А.В.	3-76
Урнов С.В.	3-278	Шулепов И.А.	1-147
Файзуллаев Р.Ф.	2-186, 2-193	Шуркаева И.В.	1-124, 3-56
Фаррахов Б.Ф.	2-203	Шустин Е.Г.	3-291
Фаттахов Я.В.	2-203	Щербачев К.Д.	2-105
Филатов Д.О.	2-120	Эргашов Ё.С.	1-354, 2-236
Филиппов Г.М.	1-240	Ювченко В.Н.	2-67
Фоминский В.Ю.	3-312	Юнин П.А.	2-120
Хайдаров А.А.	1-342	Юрасова В.Е.	1-135, 1-342, 1-358
Хакимов З.Т.	3-306	Юсупжанова М.Б.	2-240
Хамиджонов И.Х.	1-354	Яблокова М.Ю.	3-283
Хамраева Г.А.	3-257	Яковлев К.С.	3-283
Хвостов В.В.	1-273, 1-358		

Якуткина Т.В.	3-72	Яомин Ван	1-365
Янковский Ю.Н.	2-168	Яшин А.С.	2-116
Яновский А.С.	3-130		

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
<i>Секция № 5. Ионно-индуцированные процессы в тонких пленках и наноструктурах</i>	5
Xiao-Tao Hao. Hydrogenated oxide semiconductor films by sputtering.....	7
M.F.Russell. Non-linear transport of energy in thin films and surface interactions.....	11
I.Bogdanović Radović, M.Buljan, M.Karlušić, N.Radić, M.Jakšić, G.Dražić, S.Bernstoff. Formation and tailoring of metal and semiconductor quantum dots in amorphous matrices by MeV ions.....	18
B.Holybee, S.Facsko, S.A.Norris, K.Ludwig, J.P.Allain. Compositional and structural evolution of self-organized nanostructures during early stage ion irradiation of GaSb.....	24
O.V.Ogorodnikova. Migration, trapping and release of deuterium from tungsten in the presence of high density of defects: theory and experiment.....	30
Н.Н.Андрианова, А.М.Борисов, В.А.Казаков, Е.С.Машкова, Ю.Н.Пальянов, В.П.Попов, Е.А.Питиримова, Р.Н.Ризаханов, С.К.Сигалаев. Графитизация поверхности алмаза при высокодозной ионной бомбардировке.....	33
С.В.Константинов, Ф.Ф.Комаров, А.Д.Погребняк. Влияние ионного облучения на структуру высокоэнтропийных покрытий (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N.....	37
N.N.Cherenda, V.V.Uglov, A.K.Kuleshov, V.M.Astashynski, A.M.Kuzmitski. Alloying and nitriding steels by compression plasma flows treatment.....	41
D. Kogut, K. Achkasov, J.M. Layet, A. Simonin, A. Gicquel, J.Achard, G.Cartry. Negative-ion production on the surface of diamond materials in low pressure hydrogen plasmas.....	45
K.Gutorov, I.Vizgalov, F.Podolyako, I.Sorokin. Study of plasma interaction with fusion reactor materials at the linear simulator with a beam-plasma discharge.....	49
R.A.Andrievski. The interface role in the nanostructured films behavior under ion irradiation.....	53
А.В. Лубенченко, А.А. Батраков, А.Б. Паволоцкий, Д.А. Иванов, О.И. Лубенченко, И.В. Шуркаева. Модификация оксидных плёнок ниобия слаботочными ионными пучками.....	56
M.Yu.Varabanenkov, A.I.II'in, V.T.Volkov, Yu.A.Agafonov, V.I.Zinenko, A.A.Podkopaev. Annealing stage modelling of low energy ion beam synthesis of submicrometer periodical silicon oxide pillars in silicon.....	60
А.Л.Бондарева, Г.И.Змиевская. Стохастическое моделирование зарождения пор в тонком слое карбида кремния.....	64
L.A.Vlasukova, F.F.Komarov, V.N.Yuvchenko, O.V.Mil'chanin, A.K. Dauletbekova, A.E.Al'zanova, A.T.Akilbekov. Etching of latent track in amorphous SiO ₂ and Si ₃ N ₄ : simulation and experiment.....	68

Н.В.Волков, Т.В.Якуткина, И.В.Олейников, Н.В.Сысоева. Динамические закономерности ионного перемешивания в многослойных пленочных системах под воздействием пучков ионов с широким энергетическим спектром.....	72
А.А.Дмитриевский, Д. Г.Гусева, В. М.Васюков, В.В. Коренков, А.В.Шуклинов. Уменьшение адгезии в структуре AlN/Si, индуцированное низкоинтенсивным бета-облучением.....	76
С.Б.Донаев, Э.Рабимов, А.К.Ташатов, Д. А.Ташмухамедова. Формирования трехкомпонентных нанопленок на поверхности GaAs при бомбардировке низкоэнергетическими ионами Na ⁺ и Al ⁺	80
В.С.Ефимов, Ю. М.Гаспарян, А.А.Писарев, И.Б.Куприянов, Н.П.Порезанов. Исследование накопления дейтерия в бериллии при облучении мощными импульсными потоками плазмы.....	83
А.Ф.Зацепин, Е. А.Бунтов, А.И.Слесарев. Эффекты ионизации в имплантированных структурах SiO ₂ /Si при воздействии α -частиц высоких энергий.....	87
Г.И.Змиевская, А.Л.Бондарева. Повреждения тонкой пленки карбида кремния вакансионно-газовыми дефектами.....	90
Е.Б.Кашкаров, Н.Н.Никитенков, Ю.И.Тюрин, М.С.Сыртанов, Чжан Ле. Влияние потенциала смещения на структуру и распределение элементов в покрытиях нитрида титана полученных методом плазменно-иммерсионной имплантации.....	94
D.V.Kolodko, D.N.Sinelnikov, A.V.Kaziev, A.V.Tumarkin. Metal-ion Penning source for thin films deposition.....	98
Д.С.Королев, А.Н.Михайлов, А.И.Белов, В. А.Сергеев, И.Н.Антонов, О.Н.Горшков, А.П.Касаткин, Д. И.Тетельбаум. Влияние ионного облучения на параметры резистивного переключения в МДМ-структурах на основе оксида кремния.....	101
E.G.Njoroge, C.C.Theron, J.B.Malherbe, N.G. van der Berg, T.T.Hlatshwayo. Surface and interface effects of annealing Zr thin films on 6H-SiC in vacuum.....	105
Р.В.Селоков, В.В. Наумов, И.И.Амиров. Изменения текстуры пленки платины при ионно-плазменной обработке.....	110
Н.А.Смоланов. Комплексное исследование микрочастиц, осажденных из плазмы дугового разряда на стенках вакуумной камеры.....	114
А.С.Сохацкий, Е.А.Корнеева, J.O'Connel, В. А.Скуратов, А.А. Никитина, J.Neethling. Влияние метода подготовки образцов стали на качество структурных исследований с помощью просвечивающей электронной микроскопии.....	118
А.В.Степанов. Влияние упругих возмущений стенки углеродной нанотрубки на каналирование в ней медленных атомных частиц: расчет из первых принципов.....	122
А.В.Степанов. Каналирование частиц в гетероструктурах из углеродных нанотрубок с дефектами.....	126
С.В.Томилин, А.С.Яновский, В. Н.Бержанский, А.Н.Шапошников, О.А.Томилина. Ионно-полевые процессы в островковых металлических нанопленках.....	130

В.В.Углов, Г.Абади, Н.Т.Квасов, С.В.Злоцкий, И.А.Солодухин, В.И.Шиманский. Ионно-индуцированные процессы в тонкопленочных многослойных покрытиях на основе нитридов циркония и кремния, облученных ионами ксенона.....	134
<i>Секция № 6. Взаимодействие плазмы с поверхностью – физика и технология.....</i>	138
S.I.Krasheninnikov. Future directions in edge plasma physics and plasma material interactions in fusion devices: some results from the FES community planning workshops 2015.....	140
P.S.Strelkov, D.K.Ulyanov. Generation and amplification of microwave radiation by the injection of strong relativistic electron beam in a plasma waveguide.....	141
Ahmed Hassanein and HEIGHTS Team. Plasma-Surface Interactions during normal and abnormal Tokamak operation.....	147
A.V.Rogov, Yu.V.Martinenko, Yu.V.Kapustin, N.E.Belova. Fabrication of fine-dispersed coatings at deposition with simultaneous sputtering.....	150
S.Krat, Yu.Gasparyan, A.Pisarev, M.Mayer, G.de Saint-Aubin, I.Bykov, P.Coad, J.Likonen, W. van Renterghem, C.Ruset, A.Widdowson, JET-EFDA contributors. Comparison of erosion and deposition in jet during carbon and ITER-like campaigns.....	153
A.Kuzmin, H.Zushi, I.Takagi, K.Hanada, Y.Oyama, S.Sharma, A.Rusinov, Y.Hirooka, H.Zhou, M.Kobayashi, M.Sakamoto, N.Youshida, K.Nakamura, A.Fujisawa, K.Matsuoka, H.Idei, Y.Nagashima, M.Hasegawa, T.Onchi, K.Mishra, S.Banerjee. Permeation probes for hydrogen retention measurements.....	157
Ю.Н.Девятко, В.В. Новиков, О.В.Хомяков, Д. А.Чулкин. Модель радиационного уплотнения оксидного ядерного топлива.....	161
А.С.Каплевский, Л.Б.Беграмбеков, О.А.Двойченкова, А.Е.Евсин, А.М.Захаров, П.А.Шигин. О возможности уменьшения термодесорбции из титана в процессе ионного облучения.....	165
A.V.Filimonov, N.V.Andreeva, E.Y.Koroleva. Low temperature surface modification of potassium tantalate doped with lithium ions by means of piezoresponse force microscopy.....	169
А.А.Айрапетов, Л.Б.Беграмбеков, Я.А.Садовский. Газификация и удаление перенасыщенных углеродных слоёв из плазменных установок воздействием кислородно-озоновой смесию.....	173
И.И.Амиров, М.О.Изюмов, В.В. Наумов. Селективное низкоэнергетическое распыление пленок металлов в аргоновой с добавкой кислорода плотной плазме.....	176
В.В.Андреев, Л.А.Васильева. Исследование диэлектрического барьерного разряда в ячейке с периодическим рядом металлических полос- электродов, расположенных в диэлектрике.....	180
В.Н.Арустамов, Х.Б.Ашуров, И.Х.Худайкулов, Б.Р.Кахрамонов. К вопросу о генерации плазменного потока вакуумным дуговым разрядом и осаждения покрытий.....	184

В.Н.Арустамов, Х.Б.Ашуров, И.Х.Худайкулов, Б.Р.Кахрамонов. К вопросу о структурных преобразованиях поверхности конструкционных материалов при воздействии вакуумной дугой.....	188
В.Н.Арустамов, Х.Б.Ашуров, Р.Б.Нагайбеков, И.Х.Худайкулов, Б.Р.Кахрамонов. Моделирование процессов усиления поля на микронеровностях катода дуговых разрядов в вакууме.....	192
В.Н.Арустамов, Х.Б.Ашуров, Р.Б.Нагайбеков, И.Х.Худайкулов, Б.Р.Кахрамонов. Особенности ионизации ионов катодном пятне вакуумного дугового разряда.....	196
В.Н.Арустамов, Х.Б.Ашуров, И.Х.Худайкулов, Б.Р.Кахрамонов. Роль электрического поля в процессе формирования катодного пятна вакуумной дуги.....	200
В.Н.Арустамов, Х.Б.Ашуров, И.Х.Худайкулов, Б.Р.Кахрамонов. Формирование тонких пленок при осаждении их из плазмы вакуумного дугового разряда.....	204
А.А.Барат, Д.Д. Григорян, В.В. Манухин. Методика расчета энергетических спектров распыления слоисто-неоднородных конструкционных материалов, взаимодействующих с плазмой.....	207
А.А.Батраков, А.В.Рыженков, О.С.Зилова, Г.В.Качалин, А.А.Бурмистров, А.П.Лепехов. Послойный анализ защитных слоев нитрида титана на основе спектроскопии тлеющего разряда.....	210
Н.Н.Божко, В. П.Столяров, Ф.А.Доронин, В. Г.Назаров. Плазмохимическая обработка поверхности полимерных пленок.....	214
G.G.Bondarenko, V.I.Kristya, M.R.Fisher. Modeling of the effect of field electron emission from the cathode with a thin dielectric film on the Townsend discharge ignition voltage in argon–mercury mixture.....	218
А.М.Борисов, А.В.Виноградов, В.Г.Востриков, Б.Л.Крит, В.Б.Людин, М.Н.Полянский, С.В.Савушкина, Н.В.Ткаченко. Исследование оксидных покрытий на цирконии и циркониевом сплаве Э110, полученных при плазменном воздействии в электролитах.....	222
Л.И.Брюквина, С.В.Липко. Влияние плазмы в фокусе фемтосекундных лазерных импульсов на морфологию поверхностного слоя щелочных фторидов.....	227
A.G.Gorobchuk. Numerical investigation of silicon surface polymerization in CF ₄ /H ₂ plasma.....	230
Д.В.Гранкин, А.И.Бажин, В. П.Гранкин. Электронное возбуждение поверхности атомами из водородной плазмы при наличии УФ излучения.....	233
А.Е.Евсин, Л.Б.Беграмбеков, А.А.Гордеев. Плазменные методы создания поверхностных слоев на цирконии, препятствующих проникновению водорода.....	237
В.К.Егоров, Е.В. Егоров, М.С.Афанасьев. Рентгенофлуоресцентный анализ в условиях полного внешнего отражения при ионно-пучковом возбуждении.....	240
M.Zibrov, Yu.Gasparyan, A.Shubina, and A.Pisarev. Determination of hydrogen binding energies with defects in metals from thermal desorption measurements with different heating rates.....	245

С.П.Зимин, И.И.Амиров, Е.С.Горлачев, В.В.Наумов, Е.Abramof, Р.Н.О.Raprl. Плазменное распыление пленок $Pb_{1-x}Eu_xTe$ при вариации состава и структуры.....	249
С.В.Иванова, Л.Н.Лесневский, М.А.Ляховецкий, О.А.Наговицина. Структура и свойства поверхностных слоёв, формируемых методом микродугового оксидирования на циркониевом сплаве.....	253
А.И.Камардин, Р.Х.Сайдахмедов, Г.А.Хамраева. Использование магнетронов с горячим катодом для нанесения декоративных покрытий...	257
Е.С.Киселева, Н.Н.Никитенков, В. С.Сыпченко. Исследование состава, оптический свойств покрытий на основе диоксида титана осажденных методом реактивного магнетронного распыления.....	260
В.И.Крестя, Йе Наннг Тун. Расчет характеристик распыления катода с диэлектрической пленкой переменной толщины в тлеющем разряде.....	264
К.И.Круглов, В. К.Абгарян, Х.Леб. Численное моделирование нагрева элементов конструкции источников ионов с радиочастотным нагревом плазмы разряда.....	268
E.Marekoy, S.Krasheninnikov. Ablation of high-Z material dust grains in edge plasmas.....	272
E.Meshcheryakova, M.Zibrov, A.Kaziev, G.Khodachenko, A.Pisarev. Characterisation of plasma parameters of inductively-coupled plasma source and its application for nitriding of steels.....	274
А.Б.Надирадзе, Р.Р.Рахматуллин, С.В.Урнов. Образование рельефа на поверхности боросиликатных стекол под действием ксеноновой плазмы при скользящих углах падения.....	278
Л.С.Новиков, Е. Н.Воронина, В. Н.Черник, Е. А.Воробьева, А.В.Макунин, К.Б.Вернигоров, К.С.Яковлев, М.Ю. Яблокова. Эрозия полимерных нанокомпозитов на основе углеродных нанотрубок под действием кислородной плазмы.....	283
Л.С.Новиков, Е. Н.Воронина, В. Н.Черник, Л.А.Жиляков. Изменение свойств полиимидных пленок при последовательном облучении протонами и кислородной плазмой.....	287
Ф.С.Подольяко, И.А.Сорокин, К.М.Гуторов, И.В.Визгалов, Е.Г.Шустин. Формирование моноэнергетичного ионного потока из плазмы на диэлектрический образец.....	291
A.S.Popkov, S.A.Krat, Yu.M.Gasparyan, A.A.Pisarev. Interaction of lithium-deuterium films with atmospheric gases.....	294
A.A.Pshenov, A.A.Eksaeva, S.I.Krasheninnikov, E.D.Marekoy. Vapour shielding of solid targets exposed to high heat flux.....	298
Т.Д.Раджабов, А.М.Назаров, С.В.Ковешников. Способы очистки поликристаллического кремния для солнечных элементов.....	302
Т.Д.Раджабов, А.И.Камардин, А.А.Симонов, З.Т.Хакимов. Ионно-стимулированное осаждение многослойных металлических покрытий.....	306
Б.К.Рахадиллов, Т. Р.Туленберженов, И.А.Соколов, Д. А.Гановичев. Исследование взаимодействия стационарной плазмы с вольфрамом.....	309

<u>Р.И.Романов, С.Н.Григорьев, В.Ю. Фоминский, М.А.Волосова.</u> Регулирование параметров ионной бомбардировки для получения твердосмазочных покрытий с улучшенными свойствами.....	312
<u>А.В.Савченков, К.Л.Губский, А.П.Кузнецов, Е. И.Никитина,</u> <u>С.Н.Тугаринов, О.И.Бужинский.</u> Система лазерной очистки поверхности зеркал оптических диагностик на ИТЭР.....	316
<u>I.A.Sorokin, I.V.Vizgalov, O.A.Bidlevich.</u> Analysis of ion fluxes in linear plasma devices.....	320
<u>М.А.Степович, М.Н.Шипко, В.Г.Костишин, В.В.Коровушкин.</u> Ионно- индуцированные коронным разрядом процессы в супердисперсных частицах магнетита.....	324
<u>Н.Н.Черенда, А.П.Ласковнев, А.В.Басалай, В.В. Углов,</u> <u>В.М.Асташинский, А.М.Кузьмицкий.</u> Структурно-фазовые изменения в бронзе, легированной атомами титана под действием компрессионных плазменных потоков.....	328
<u>В.И.Шиманский, Н.Н.Черенда, В .В.Углов, В. М.Асташинский,</u> <u>А.М.Кузьмицкий.</u> Модификация структурно-фазового состояния системы Nb/Ti компрессионными плазменными потоками.....	332
<u>М.Н.Шипко, В. Г.Костишин, М.А.Степович, В.В. Коровушкин.</u> Модификация свойств ферритовых материалов с гексагональной структурой при обработке в плазме коронного разряда.....	336
<u>Т.С. Кавецкий, А.Л. Степанов, Т.С. Kavetskyu, A.L. Stepanov</u> Спектроскопические исследования ионно-индуцированных процессов в полиметилметакрилате при низкоэнергетической имплантации ионами Бора.....	339
<i>Авторский указатель.....</i>	343